

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

EDUARDO BARBOSA

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO VOLTAMÉTRICO PARA QUANTIFICAÇÃO DE  
QUINONAS ATIVAS EM PROCESSO INDUSTRIAL DE PERÓXIDO DE  
HIDROGÊNIO

CURITIBA

2019

EDUARDO BARBOSA

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO VOLTAMÉTRICO PARA  
QUANTIFICAÇÃO DE QUINONAS ATIVAS EM PROCESSO  
INDUSTRIAL DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre em Química Analítica, no Programa de Pós-Graduação em Química, setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Humberto Marcolino Júnior;

Co-orientador: Prof. Dr. Márcio Fernando Bergamini.

CURITIBA

2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

B238d

Barbosa, Eduardo

Desenvolvimento de método voltamétrico para quantificação de quinonas ativas em processo industrial de peróxido de hidrogênio [recurso eletrônico] / Eduardo Barbosa. – Curitiba, 2019.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2019.

Orientador: Luiz Humberto Marcolino Júnior – Coorientador: Márcio Fernando Bergamini.

1. Peróxido de hidrogênio. 2. Voltametria. 3. Antraquinona. 4. Quinonas. I. Universidade Federal do Paraná. II. Marcolino Júnior, Luiz Humberto. III. Bergamini, Márcio Fernando. IV .Título.

CDD: 546.2

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894




MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -  
40001016026P2

## TERMO DE APROVAÇÃO

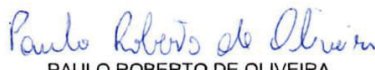
Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **EDUARDO BARBOSA** intitulada: **Desenvolvimento de método voltamétrico para quantificação de quinonas ativas em processo industrial de peróxido de hidrogênio**, após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 31 de Maio de 2019.

  
LUIZ HUMBERTO MARCOLINO JUNIOR  
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

  
GILBERTO ABATE  
Avaliador Interno (UFPR)

  
PAULO ROBERTO DE OLIVEIRA  
Avaliador Externo (UFTM)

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, Alá, ao tal arquiteto do universo, à energia oculta que não compreendemos, mas que nos sustenta nos momentos mais difíceis da vida. Na minha trajetória, à parte de todo o apoio “humano” prestado, sua presença e sustento não passaram despercebidos.

À minha querida esposa Carolina, que me apoiou desde muito antes de eu ter optado deixar a empresa que trabalhei por mais de 10 anos para fazer o mestrado e “voltar a estudar”. Quantas madrugadas estudando, enquanto ela estava “segurando as pontas” com nossos filhos... Sem sua força, amor e compreensão, este trabalho JAMAIS seria possível.

Aos meus orientadores, professor Dr. Luiz Humberto e Marcio, os quais tiveram que lidar com minha pouca experiência acadêmica e vivência completamente diferente dos demais colegas. Sua paciência, camaradagem e compreensão, à despeito da nossa pouca diferença de idade, fizeram-me respeitá-los ainda mais, tanto como seres humanos quanto como profissionais. Com eles aprendi a ser um pouco mais sucinto, e enxergar a química analítica sob a lente acadêmica, fora do pragmático ambiente industrial.

Ao pessoal da Solvay – Leonardo e Breno – que não só forneceram um “case” real para este trabalho, mas os procedimentos, amostras e padrões que viabilizaram o projeto, sem qualquer obstáculo ou burocracia.

Aos meus colegas professores e pesquisadores que me apoiaram do início ao fim desta empreitada: Dr. Aerton Bueno, Prof. Dr. Elcio Cruz, Prof. Dr. Eduardo Loures, Prof. MSc. Alessandro Feitosa, Prof. Dra. Poliana Santos. Também agradeço ao Prof. Dr. Marcio Vidotti, Prof. Dr. Gilberto Abate, Prof. Dr. Fábio Caetano e Dr. Paulo Roberto por terem aceitado participar das bancas de qualificação e defesa da minha dissertação.

Aos colegas do Labsense, em especial à Ava, Bárbara, Priscilla, Maurício, Everaldo, Geovani e Eduardo, que mais do que ajudarem a entender como o laboratório funciona, foram ouvidos – e às vezes ombros amigos – nos momentos de dificuldade durante o desenvolvimento do trabalho.

Finalmente, não posso me esquecer de todos meus entes queridos e compadres: especialmente minha mãe “dona” Maria, meu pai “seu” Ervino, o “mano” Marcio, tias, primas e sobrinhas, e meus amigos do peito Wilson, Liliane, Marc, Marta, Rafael, Charnei e Marcel. A eles, e a todos para com os quais fui injusto ou distraído demais para lembrar, e que fizeram parte desta trajetória até aqui, meu MUITO OBRIGADO!

*“O mar escuro trará o medo,  
lado a lado com os corais mais coloridos”*

O Rappa – Pescador de Ilusões



## RESUMO

O peróxido de hidrogênio é um composto bastante versátil, sendo considerado um dos insumos inorgânicos de produção em massa mais importantes no mundo. Ele é aplicado em diversos segmentos da indústria química, como a síntese de compostos orgânicos, tratamento de efluentes, branqueamento de polpas e tecidos, desinfecção em processos farmacêuticos e a extração e purificação de metais. Sua produção industrial é feita predominantemente a partir do processo de auto-oxidação, no qual as alquil-antraquinonas – denominadas quinonas ativas – são os catalisadores responsáveis por promover a reação entre o  $O_2$  e o  $H_2$ , sendo regeneradas continuamente. Contudo, como há formação de subprodutos indesejáveis ao longo do processo, o monitoramento da concentração das quinonas ativas é fundamental para o controle do processo produtivo. No presente trabalho foi desenvolvido um método para quantificação das quinonas ativas 2-etilantraquinona (EQ) e 2-etil-tetraidroantraquinona (ETQ) em amostras de processo de peróxido de hidrogênio por voltametria de varredura linear (LSV). Os resultados apresentaram boa linearidade, exatidão e precisão, com coeficientes de variação de 1,48% e 9,66% para a EQ e ETQ, respectivamente, e não demonstrando tendências em relação aos resultados obtidos por LC. Além disso, a rapidez, simplicidade e baixo custo demonstraram que o método desenvolvido traz várias vantagens para o uso no acompanhamento do processo industrial.

Palavras-chave: voltametria, peróxido de hidrogênio, processo AO antraquinona, grafite vítreo

## ABSTRACT

Hydrogen peroxide is a very versatile substance, and it is considered one of the most important mass production inorganic chemical in the world. It is applied in many industrial segments such as organic synthesis, wastewater treatment, pulp and textiles bleaching, disinfection in pharmaceutical processes, extraction and refining of metals. Its worldwide production is predominantly based on the auto-oxidation process, on which alkyl-anthraquinones – denominated active quinones – are the catalysts responsible for promoting the reaction between  $O_2$  and  $H_2$ , being continuously regenerated as they do so. However, there is a build-up of undesirable byproducts throughout the process, so that is fundamental to constantly monitor the concentration of active quinones in the peroxide production process. In the present work, a method for quantification of active quinones 2-ethylanthraquinone (EQ) and 2-ethyltetrahydroanthraquinone (ETQ) in hydrogen peroxide production process samples by linear sweep voltammetry (LSV) was developed. The results showed good linearity, trueness and precision, with coefficients of variation of 1.48% and 9.66% for EQ and ETQ, respectively, and no bias in relation to the results obtained by LC. Besides, the fast analysis times, simplicity and low cost of the developed method bring many advantages, making it ideal for routine process monitoring.

Keywords: voltammetry, hydrogen peroxide, AO process, anthraquinone, glassy carbon



## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – ESQUEMA DE REAÇÃO DA AUTO-OXIDAÇÃO DA RQ .....	15
FIGURA 2 – DIAGRAMA DE BLOCOS DA PRODUÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO PELO PROCESSO DE AUTO-OXIDAÇÃO DA RQ.....	16
FIGURA 3 – ESQUEMA DE REAÇÃO DA FORMAÇÃO DE DERIVADOS DA RQH A PARTIR DA HIDROGENAÇÃO .....	16
FIGURA 4 – ESQUEMA DE REAÇÃO DA FORMAÇÃO DA RO E DA RA POR TAUTOMERISMO E HIDRÓLISE .....	17
FIGURA 5 – ESQUEMA DE REAÇÃO DE EPOXIDAÇÃO E FORMAÇÃO DA RTEQ.....	18
FIGURA 6 – ESQUEMA DE REDUÇÃO DAS QUINONAS EM MEIOS AQUOSOS ÁCIDOS .....	21
FIGURA 7 – ESQUEMA DE REDUÇÃO DAS QUINONAS EM MEIOS AQUOSOS ALCALINOS.....	22
FIGURA 8 – ESQUEMA DE REDUÇÃO DAS QUINONAS EM SOLVENTES NÃO- AQUOSOS APRÓTICOS .....	22
FIGURA 9 – FAIXA DE POTENCIAIS DE REDUÇÃO EM RELAÇÃO AO ELETRODO PADRÃO CALOMELANO PARA DIFERENTES COMPOSTOS QUINOIDAIIS EM SOLUÇÃO AQUOSA E pH 7,0.....	24
FIGURA 10 – ESQUEMA ESPACIAL DA ESTRUTURA DO CARBONO VÍTREO TERMICAMENTE TRATADO A 2700°C; $L_0$ –DISTÂNCIA ENTRE DOBRAS DAS FITAS; $L_0$ – LARGURA MÁXIMA DAS FITAS .....	28
FIGURA 11 – ESQUEMA DE REDUÇÃO DO FERROCENO .....	30
FIGURA 12 – PROCEDIMENTO DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE APLICADO AO GCE .....	36
FIGURA 13 – PROCEDIMENTO DE ANÁLISE DE QUINONAS ATIVAS POR VOLTAMETRIA UTILIZANDO GCE .....	37
FIGURA 14 – CV DO INTERVALO DE POTENCIAL ÚTIL VS Ag/AgCl, LiCl 1 mol/L EM ETANOL PARA O GCE ( $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ). TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE CONFORME QUADRO 1. ELETRÓLITO SUPORTE $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ 0,1 mol/L EM ETANOL/ÁGUA 90%v/v E DESAERAÇÃO DA CÉLULA COM $\text{N}_2$ POR 10 MINUTOS.....	39
FIGURA 15 – CV DO INTERVALO DE POTENCIAL ÚTIL VS Ag/AgCl, LiCl 1 mol/L EM ETANOL PARA O GCE ( $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ). TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE CONFORME QUADRO 1. PADRÃO INTERNO DE FERROCENO 0,250 mmol/L (DETALHE A). ELETRÓLITO SUPORTE $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ 0,1 mol/L EM ETANOL/ÁGUA 90%v/v E DESAERAÇÃO DA CÉLULA COM $\text{N}_2$ POR 10 MINUTOS.....	40
FIGURA 16 – CV DO PADRÃO I VS $E_{1/2}$ FERROCENO ( $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ). CONCENTRAÇÕES: REFERÊNCIA DE FERROCENO = 0,250 mmol/L (PICOS F1 e F2); EQ = 0,500 mmol/L. ELETRÓLITO SUPORTE $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ 0,1 mol/L EM ETANOL/ÁGUA 90%v/v E DESAERAÇÃO DA CÉLULA COM $\text{N}_2$ POR 10 MINUTOS.....	41
FIGURA 17 – CV DO PADRÃO II VS $E_{1/2}$ FERROCENO ( $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ). CONCENTRAÇÕES: REFERÊNCIA DE FERROCENO = 0,250 mmol/L (PICOS F1 E F2); ETQ = 0,500 mmol/L. ELETRÓLITO SUPORTE $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ 0,1 mol/L EM ETANOL/ÁGUA 90%v/v E DESAERAÇÃO DA CÉLULA COM $\text{N}_2$ POR 10 MINUTOS.....	41

FIGURA 18 – CV DO PADRÃO III VS E <sub>1/2</sub> FERROCENO ( $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ). CONCENTRAÇÕES: REFERÊNCIA DE FERROCENO = 0,250 mmol/L (PICOS F1 E F2); EA = 0,250 mmol/L. ELETRÓLITO SUPORTE NH <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> Cl 0,1 mol/L EM ETANOL/ÁGUA 90%v/v E DESAERAÇÃO DA CÉLULA COM N <sub>2</sub> POR 10 MINUTOS.....	43
FIGURA 19 – CV DO PADRÃO IV VS E <sub>1/2</sub> FERROCENO ( $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ). CONCENTRAÇÕES: REFERÊNCIA DE FERROCENO = 0,250 mmol/L (PICOS F1 e F2); ETEQ = 0,250 mmol/L. ELETRÓLITO SUPORTE NH <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> Cl 0,1 mol/L EM ETANOL/ÁGUA 90%v/v E DESAERAÇÃO DA CÉLULA COM N <sub>2</sub> POR 10 MINUTOS.....	43
FIGURA 20 – CV DO PADRÃO IV VS E <sub>1/2</sub> FERROCENO ( $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ). CONCENTRAÇÕES: REFERÊNCIA DE FERROCENO = 0,250 mmol/L (PICOS F1 E F2); ETEQ = 0,250 mmol/L. CICLO 1: -1,20 A +0,2 V; CICLO 2: -1,80 A +0,2V. ELETRÓLITO SUPORTE NH <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> Cl 0,1 mol/L EM ETANOL/ÁGUA 90%v/v E DESAERAÇÃO DA CÉLULA COM N <sub>2</sub> POR 10 MINUTOS.....	45
FIGURA 21 – CV DE AMOSTRA DE ST VS E <sub>1/2</sub> FERROCENO ( $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ). CONCENTRAÇÕES: REFERÊNCIA DE FERROCENO = 0,250 mmol/L (PICOS F1 E F2); EQ = 0,178 mmol/L; ETQ = 0,292 mmol/L; EA = 0,037 mmol/L; ETEQ = 0,022 mmol/L. ELETRÓLITO SUPORTE NH <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> Cl 0,1 mol/L EM ETANOL/ÁGUA 90%v/v E DESAERAÇÃO DA CÉLULA COM N <sub>2</sub> POR 10 MINUTOS. ....	46
FIGURA 22 – A) LSV VS E <sub>1/2</sub> FERROCENO DO PADRÃO I NAS VELOCIDADES DE VARREDURA DE 25, 50, 100, 250 e 500 mV.s <sup>-1</sup> (N=3). CONCENTRAÇÃO EQ = 0,100 mmol/L. ELETRÓLITO SUPORTE NH <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> Cl 0,1 mol/L EM ETANOL/ÁGUA 90%v/v. B) RELAÇÃO ENTRE A RAIZ QUADRADA DA VELOCIDADE DE VARREDURA E A ALTURA DO PICO ANÓDICO OBSERVADO.....	47
FIGURA 23 – A) LSV VS E <sub>1/2</sub> FERROCENO DO PADRÃO II NAS VELOCIDADES DE VARREDURA DE 25, 50, 100, 250 e 500 mV.s <sup>-1</sup> (n=3). CONCENTRAÇÃO ETQ = 0,100 mmol/L. ELETRÓLITO SUPORTE NH <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> Cl 0,1 mol/L EM ETANOL/ÁGUA 90%v/v. B) RELAÇÃO ENTRE A RAIZ QUADRADA DA VELOCIDADE DE VARREDURA E A ALTURA DO PICO ANÓDICO OBSERVADO.....	47
FIGURA 24 – CV VS E <sub>1/2</sub> FERROCENO DE MISTURA DE PADRÕES I, II, III E IV ( $v =$ 50mV.s <sup>-1</sup> ). CONCENTRAÇÕES: REFERÊNCIA DE FERROCENO = 0,250 mmol/L; EQ = 0,500 mmol/L; ETQ = 0,500 mmol/L; ETEQ = 0,500 mmol/L; EA = 0,250 mmol/L. ELETRÓLITO SUPORTE NH <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> Cl 0,1 mol/L EM ETANOL/ÁGUA 90%v/v E DESAERAÇÃO DA CÉLULA COM N <sub>2</sub> POR 10 MINUTOS. pH DA SOLUÇÃO TAMPÃO NA FRAÇÃO AQUOSA: A) 8,25; B) 9,25; C) 10,25.....	49
FIGURA 25 – DIAGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DE ESPÉCIES DA EQH <sub>2</sub> EM FUNÇÃO DO pH.....	50
FIGURA 26 – DIAGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DE ESPÉCIES DA ETQH <sub>2</sub> EM FUNÇÃO DO pH.....	50
FIGURA 27 – A) LSV DE AMOSTRA DE ST VS E <sub>1/2</sub> FERROCENO ( $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ) COM CORREÇÃO DE LINHA DE BASE MÉDIA MÓVEL (JANELA = 2 PONTOS), PARA COMPOSIÇÕES DE ELETRÓLITO-SUPORTE CONFORME QUADRO 1. CONCENTRAÇÕES: EQ = 0,333 mmol/L; ETQ = 0,135 mmol/L. B)	

	CORRELAÇÃO DAS CORRENTES DE PICO ANÓDICO EM FUNÇÃO DAS DIFERENTES COMPOSIÇÕES DO ELETRÓLITO SUPORTE (N=3).....	52
FIGURA 28 – A)	CV DE AMOSTRA DE ST VS E $\frac{1}{2}$ FERROCENO ( $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ) PARA TEMPOS DE DESAERAÇÃO COM N $_2$ DE 0 A 10 MINUTOS. CONCENTRAÇÕES: EQ = 0,179 mmol/L; ETQ = 0,292 mmol/L. ELETRÓLITO-SUPORTE NH $_3$ /NH $_4$ Cl 0,1 mol/L EM ETANOL/ÁGUA 90%v/v. B) CORRELAÇÃO ENTRE AS ALTURAS DE PICO E O TEMPO DE EXPOSIÇÃO À DESAERAÇÃO (n=3). .....	53
FIGURA 29 –	CURVAS ANALÍTICAS PARA AS ESPÉCIES EQ (A) E ETQ (B) OBTIDOS POR AMOSTRAGEM DOS PICOS ANÓDICOS DO CV DE MISTURAS DOS PADRÕES I E II, COM CONCENTRAÇÕES VARIANDO DE 0,200 A 1,000 mmol/L (n=3) .....	54
FIGURA 30 –	LSV VS E $\frac{1}{2}$ FERROCENO ( $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ), COM CORREÇÃO DE LINHA DE BASE MÉDIA MÓVEL (JANELA = 2 PONTOS), ANTES E APÓS ANÁLISE DE PADRÕES DE: A) EQ = 0,480 mmol/L; B) ETQ 0,470 mmol/L. ELETRÓLITO-SUPORTE NH $_3$ /NH $_4$ Cl 0,1 mol/L EM ETANOL/ÁGUA 90%v/v. ....	56
FIGURA 31 –	LSV VS E $\frac{1}{2}$ FERROCENO ( $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ), COM CORREÇÃO DE LINHA DE BASE MÉDIA MÓVEL (JANELA = 2 PONTOS) DE AMOSTRA DE PROCESSO, ANALISADA EM INTERVALOS DE TEMPO DE 2 A 20 MINUTOS: CONCENTRAÇÕES EQ = 0,179 mmol/L; ETQ = 0,292 mmol/L. ELETRÓLITO-SUPORTE NH $_3$ /NH $_4$ Cl 0,1 mol/L EM ETANOL/ÁGUA 90%v/v. ....	56
FIGURA 32 –	CORRELAÇÃO OBTIDA ENTRE OS PICOS DA FIGURA FIGURA 30 PARA A CORRENTE DE PICO E POTENCIAL DE MEIA-ONDA DA EQ (A, B) E DA ETQ (C, D), RESPECTIVAMENTE.....	57
FIGURA 33 –	CURVAS ANALÍTICAS PARA A EQ (A) E ETQ (B), FAIXA DE 50 A 1500 $\mu\text{mol/L}$ , n=1. GRÁFICO DE RESÍDUOS STUDENTIZADOS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO PARA AS CURVAS DE EQ (C) E ETQ (D) .....	59
FIGURA 34 –	LSV VS E $\frac{1}{2}$ FERROCENO ( $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ) DA EQ (A) E ETQ (B). ELETRÓLITO-SUPORTE NH $_3$ /NH $_4$ Cl 0,1 mol/L EM ETANOL/ÁGUA 90%v/v. FAIXA DE CONCENTRAÇÃO ANALÍTICA DE 100 A 1000 $\mu\text{mol/L}$ .....	60
FIGURA 35 –	CURVAS ANALÍTICAS PARA A EQ (A) E ETQ (B), FAIXA DE 100 A 1000 $\mu\text{mol/L}$ , n=3. GRÁFICO DE RESÍDUOS STUDENTIZADOS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO PARA AS CURVAS DE EQ (C) E ETQ (D) .....	60
FIGURA 36 –	LSV VS E $\frac{1}{2}$ FERROCENO ( $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ) DE AMOSTRA DE PROCESSO, COM ADIÇÃO DE PADRÃO DE 0 A 500 $\mu\text{mol/L}$ PARA A EQ (A) E ETQ (B). ELETRÓLITO-SUPORTE NH $_3$ /NH $_4$ Cl 0,1 mol/L EM ETANOL/ÁGUA 90%v/v. ....	63
FIGURA 37 –	CURVAS ANALÍTICAS PARA A EQ (A E C) E ETQ (B E D), n=3, OBTIDAS POR ADIÇÃO DE PADRÃO NO BRANCO (A E C) E NA AMOSTRA (B E D).....	64
FIGURA 38 –	LSV VS E $\frac{1}{2}$ FERROCENO ( $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ) DE AMOSTRA DE PROCESSO, COM ADIÇÃO DE H $_2$ O $_2$ DE 10, 100 E 1000 $\mu\text{mol/L}$ . CONCENTRAÇÃO APROXIMADA DE EQ E ETQ DE 100 $\mu\text{mol/L}$ . ELETRÓLITO-SUPORTE NH $_3$ /NH $_4$ Cl 0,1 mol/L EM ETANOL/ÁGUA 90%v/v. ....	65

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AO	Processo Industrial Auto-oxidação da Antraquinona
CV	Cyclic Voltammetry/ Voltammogram (Voltametria/ Voltamograma Cíclico)
GCE	<i>Glassy Carbon</i> Electrode (Eletrodo de Carbono Vítreo)
GC-FID	<i>Gas Chromatography with Flame Ionization Detector</i> (Cromatógrafo Gasoso com Detector por Ionização de Chama)
GC-MS	<i>Gas Chromatography coupled with Mass Spectrometer</i> (Cromatógrafo Gasoso acoplado a Espectrômetro de Massas)
LC	<i>Liquid Chromatography</i> (Cromatografia Líquida)
IR	Infrared radiation (Radiação infravermelha)
LSV	Linear Scan Voltammetry/Voltammogram (Voltametria/voltamograma de Varredura Linear)
RA (EA)	2-alquil (etil) -10H-antraceno-9-ona ou 2-etil-antrona
RO (EO)	2-alquil (etil) -10H-antraceno-10-ol-9-ona ou 2-alquil (etil) - oxantrona
ROQ (EOQ)	2-aquil (etil) -1,2,3,4,5,6,7,8-octaidro-antraceno-9,10-diona ou “octa”
ROQH <sub>2</sub> (EOQH <sub>2</sub> )	2-aquil (etil) -1,2,3,4,5,6,7,8-octaidro-antraceno-9,10-diol
RQ (EQ)	2-alquil (etil) -antraceno-9,10-diona ou 2-alquil (etil) - antraquinona
RQH <sub>2</sub> (EQH <sub>2</sub> )	2-alquil (etil) -antraceno-9,10-diol ou 2-alquil (etil) – hidroantraquinona
RTEQ (ETEQ)	2-alquil (etil) -5,6,7,8-tetraidro-8a,10a-epoxi-antraceno-9,10-diona
RTQ (ETQ)	2-alquil (etil) -5,6,7,8-tetraidro-antraceno-9,10-diona ou “tetra”
RTQH <sub>2</sub> (ETQH <sub>2</sub> )	2-alquil (etil) -5,6,7,8-tetraidro-antraceno-9,10-diol antraceno-9,10-diona
RMN	Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear
RSD	Relative Standard Deviation (Coeficiente de Variação)
ST	Solução de Trabalho
TLC	<i>Thin Layer Chromatography</i> (Cromatografia de Camada Delgada)
UV	Radiação ultravioleta

## SUMÁRIO

<b>1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>14</b>
1.1 PROCESSO INDUSTRIAL DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO .....	14
1.1.1 PRODUÇÃO DE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PELA AUTO-OXIDAÇÃO DA ANTRAQUINONA .....	14
1.1.2 QUINONAS ATIVAS E PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO .....	16
1.2 DETERMINAÇÃO DE QUINONAS ATIVAS EM SOLUÇÕES DE TRABALHO .....	19
1.2.1 CROMATOGRAFIA E ESPECTROSCOPIA .....	19
1.2.2 MÉTODOS ELETROANALÍTICOS .....	20
1.3 ELETROQUÍMICA DAS QUINONAS ATIVAS E PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO .....	20
1.3.1 MECANISMOS DE ÓXIDO REDUÇÃO .....	20
1.3.2 EFEITO DA ESTRUTURA MOLECULAR .....	23
1.3.3 SOLVENTES E PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO .....	26
1.3.4 ELETRODO DE TRABALHO .....	27
1.3.5 ELETRODOS DE REFERÊNCIA .....	29
1.4 DETERMINAÇÃO DE QUINONAS POR VOLTAMETRIA .....	30
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>31</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	31
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	31
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>32</b>
3.1 REAGENTES .....	32
3.2 ELETRODOS UTILIZADOS .....	33
3.3 EQUIPAMENTOS E OUTROS MATERIAIS .....	34
3.4 PROCEDIMENTOS .....	34
3.4.1 PREPARO DE SOLUÇÕES .....	34
3.4.2 TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE DO ELETRODO DE TRABALHO .....	35
3.4.3 ANÁLISE VOLTAMÉTRICA .....	36
3.5 DETERMINAÇÃO DAS FIGURAS DE MÉRITO .....	37
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>39</b>
4.1 DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO .....	39
4.1.1 COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO .....	39
4.1.2 INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DO ELETRÓLITO SUPORTE .....	48
4.1.3 EFEITO DO OXIGÊNIO DISSOLVIDO .....	52
4.1.4 INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO DA SUPERFÍCIE DO ELETRODO .....	53
4.1.5 ADSORÇÃO E ENVENENAMENTO NO GCE .....	55
4.1.6 RESUMO DAS CONDIÇÕES OTIMIZADAS .....	58
4.2 DETERMINAÇÃO DAS FIGURAS DE MÉRITO .....	58

4.2.1	LINEARIDADE, FAIXA LINEAR DE TRABALHO E SENSIBILIDADE .....	58
4.2.2	LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO .....	61
4.2.3	SELETIVIDADE .....	63
4.2.4	RECUPERAÇÃO, TENDÊNCIA E PRECISÃO .....	66
4.2.5	RESUMO DAS FIGURAS DE MÉRITO .....	68
4.3	OUTRAS CONSIDERAÇÕES RELATIVAS AO MÉTODO.....	68
4.3.1	TEMPO DE ANÁLISE E CUSTOS .....	68
4.3.2	ASPECTOS RELATIVOS A QUÍMICA VERDE.....	68
<b>5</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO .....</b>	<b>72</b>
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>73</b>

## 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1 PROCESSO INDUSTRIAL DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

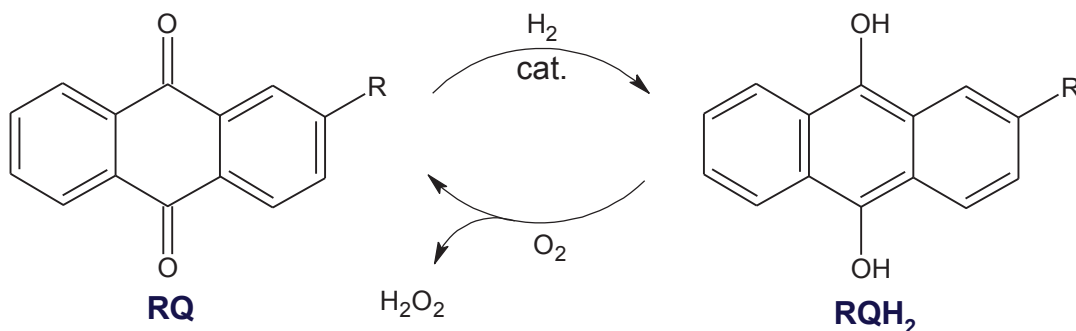
#### 1.1.1 *PRODUÇÃO DE $H_2O_2$ PELA AUTO-OXIDAÇÃO DA ANTRAQUINONA*

O peróxido de hidrogênio é um composto bastante versátil, sendo considerado um dos insumos inorgânicos de produção em massa mais importantes no mundo. Seu uso cobre uma ampla gama de aplicações, como a síntese de compostos orgânicos, tratamento de efluentes, branqueamento de polpas e tecidos, desinfecção em processos farmacêuticos e a extração e purificação de metais. Entre as principais características do  $H_2O_2$  está o alto conteúdo de oxigênio ativo (47%) por unidade de massa, a solubilidade em diversos solventes orgânicos, a possibilidade de uso como agente redutor e a geração de subproduto atóxico nas reações ( $H_2O$ ) [1–5]. Logo, além de ser um forte agente oxidante, o  $H_2O_2$  também está alinhado com os princípios da química verde no que se refere à eficiência energética, biodegradabilidade e minimização de resíduos e subprodutos tóxicos [6,7]. Todavia, ainda há uma grande preocupação quanto à segurança na sua aplicação na indústria – onde se trabalha com grandes quantidades e altas concentrações deste produto – uma vez que sua decomposição pode volumes consideráveis de  $O_2$ , trazendo riscos às operações de transporte, manipulação e armazenamento [1–4]. Isso tem levado ao desenvolvimento de métodos de produção on-site, onde o  $H_2O_2$  é produzido em escala menor, e perto do local onde sua aplicação é necessária [8].

Atualmente, embora existam diferentes rotas sintéticas, a produção mundial de peróxido de hidrogênio é baseada quase que exclusivamente no processo de auto-oxidação da 2-alquil-antraceno-9,10-diona (RQ), mais conhecido como processo AO [1–4], cuja reação principal encontra-se ilustrada na figura 1 abaixo. O grupo R representa um radical alquila, como o terc-amil, iso-sec-amil, etil, butil, propil ou outros, dependendo da planta industrial.



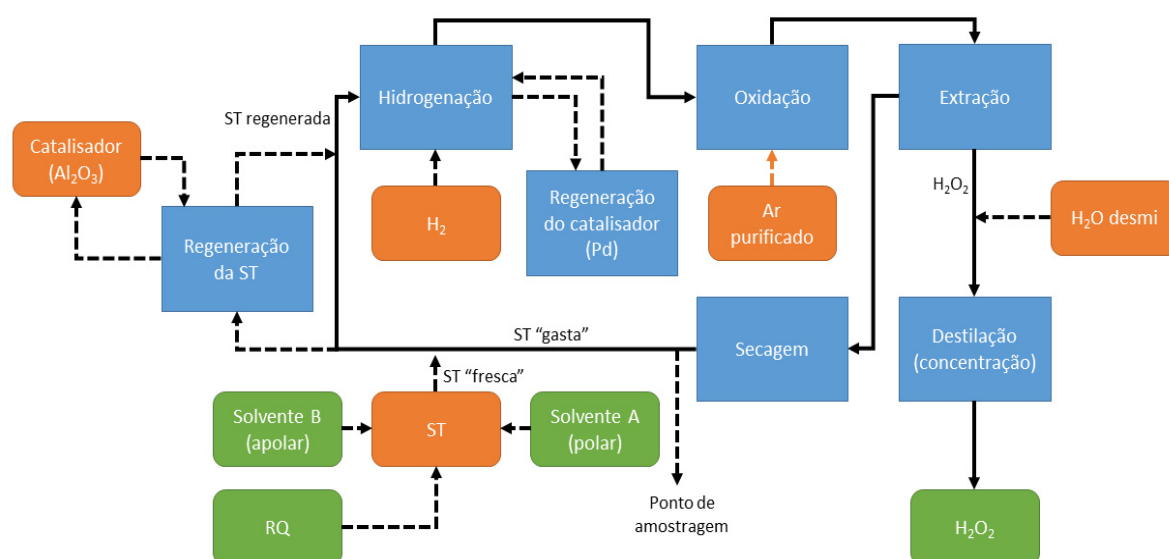
FIGURA 1 – ESQUEMA DE REAÇÃO DA AUTO-OXIDAÇÃO DA RQ



O processo transcorre da seguinte maneira: uma solução de trabalho (ST) é preparada dissolvendo-se a RQ numa mistura homogênea de solventes, com caráter polar e apolar. A fração apolar desta mistura de solventes é normalmente composta de hidrocarbonetos aromáticos, tipicamente derivados alquilados do benzeno e do naftaleno; já a fração polar é mais variada, podendo ser composta de alquil-fosfatos, alquil uréias, cetonas, álcoois ou ésteres alifáticos e alicíclicos, ou ainda ácidos graxos de cadeia longa [4,9]. A RQ tem maior facilidade de dissolver-se em solventes apolares.

Na sequência, a ST é hidrogenada na presença de catalisador à base de platina e paládio, sendo que a RQ é reduzida à forma do 2-alkil-antraceno-9,10-diol (RQH<sub>2</sub>) e, por sua vez, dissolve-se melhor em solventes polares. Após a remoção do catalisador, a ST é oxidada com ar atmosférico purificado, resultando na produção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e regeneração da RQ. O peróxido produzido é extraído da ST com água desmineralizada, e posteriormente purificado e concentrado por destilação, a níveis que variam de 35% a até 85%. Devido a reações concorrentes que serão descritas posteriormente, geram-se outros compostos derivados da RQ no decorrer do processo. Como alguns destes compostos podem ser regenerados à forma ativa (ou seja, são capazes de produzir novamente H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), a ST passa por um segundo estágio de conversão catalítica, retornando ao processo para um novo ciclo de auto-oxidação. O fluxograma da figura 2 mostra as etapas do processo produtivo.

FIGURA 2 – DIAGRAMA DE BLOCOS DA PRODUÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO PELO PROCESSO DE AUTO-OXIDAÇÃO DA RQ



### 1.1.2 QUINONAS ATIVAS E PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO

Na prática, uma fração da RQ é sempre perdida na formação de subprodutos inativos, que não contribuem para a produção efetiva de  $H_2O_2$ , denominados produtos de degradação [5]. Algumas destas reações secundárias e os principais produtos de degradação encontram-se ilustrados nos esquemas das figuras seguintes, formados por hidrogenação, tautomerismo e hidrólise, e epoxidação.

FIGURA 3 – ESQUEMA DE REAÇÃO DA FORMAÇÃO DE DERIVADOS DA RQH A PARTIR DA HIDROGENAÇÃO

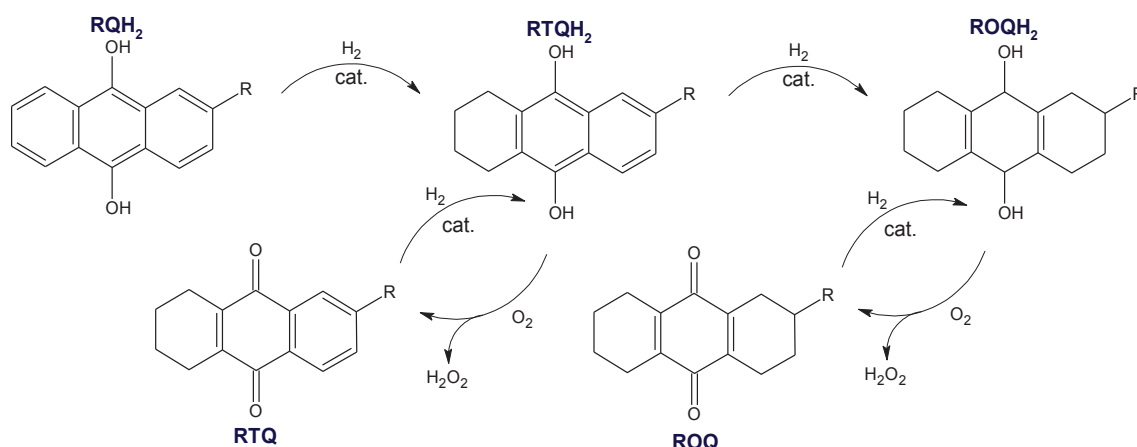
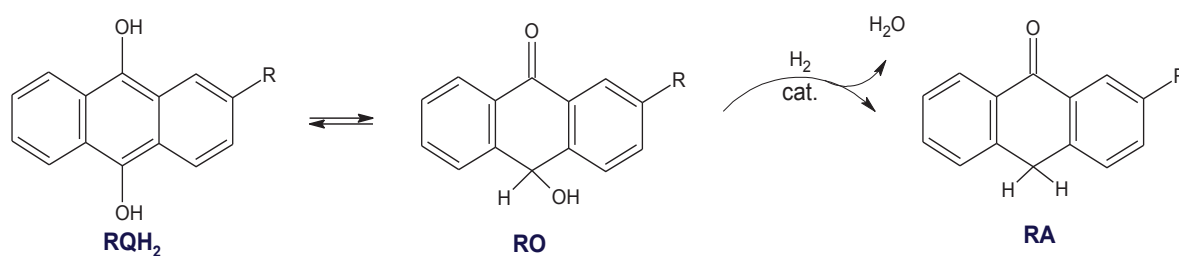


FIGURA 4 – ESQUEMA DE REAÇÃO DA FORMAÇÃO DA RO E DA RA POR TAUTOMERISMO E HIDRÓLISE



Os produtos ilustrados nas figuras 3 e 4 são formados durante o processo de hidrogenação do RQH<sub>2</sub>, sendo que o derivado tetraidrogenado 2-alkil-5,6,7,8-tetraidro-antraceno-9,10-diol (RTQH<sub>2</sub>) é propositadamente sintetizado e controlado. A 2-alkil-5,6,7,8-tetraidro-antraceno-9,10-diona ou “tetra” (RTQ) é capaz de produzir H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com bom rendimento, sendo mais solúvel na ST que a RQ.

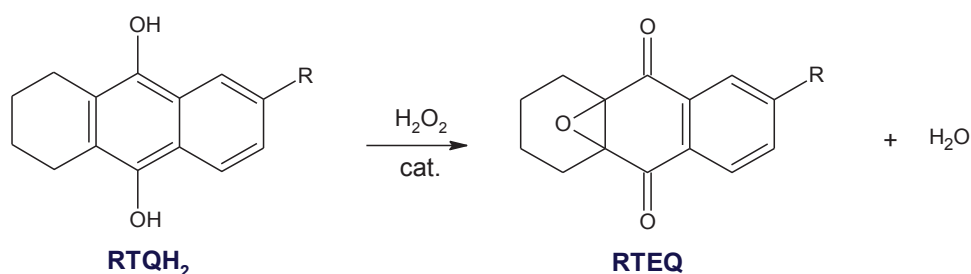
Em processos onde a hidrogenação é severa [10], observa-se também a formação acentuada do subproduto 2-alkil-1,2,3,4,5,6,7,8-octaidro-antraceno-9,10-diol (ROQH<sub>2</sub>), cuja reação de oxidação é muito lenta para que seja considerada na produção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Portanto, diferentemente da RTQH<sub>2</sub> e de sua quinona correspondente RTQ, o ROQH<sub>2</sub> e a quinona respectiva 2-alkil-1,2,3,4,5,6,7,8-octaidro-antraceno-9,10-diona ou “octa” (ROQ) são tidos como produtos de degradação [1,11,12] invariavelmente indesejáveis. Além destes 4 compostos, foram evidenciadas pequenas quantidades de diversos outros derivados da hidrogenação da RQH<sub>2</sub> [13,14], mas suas contribuições individuais não foram consideradas relevantes na produção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [15].

Ainda durante hidrogenação da RQ, há a geração espontânea de uma forma tautomérica da RQH<sub>2</sub>, influenciada pela acidez do meio: a 2-alkil-10H-antraceno-10-ol-9-ona (figura 4, RO). Esta espécie, embora estável no estado sólido, é instável na ST. Na presença de O<sub>2</sub>, ela tende a retornar lentamente à forma de RQ, e na presença de H<sub>2</sub>, pode sofrer hidrólise, formando a 2-alkil-10H-antraceno-9-ona (RA) [1,5,10,16,17]. Os isômeros da RO e da RA, embora possam ser regenerados à forma de RQ [4], são precursores de outros subprodutos inativos, como diantronas e outros oligômeros.

Já durante o processo de oxidação, há uma reação concorrente que dá origem ao produto de degradação dominante durante esta etapa do processo: a 2-alkil-5,6,7,8-tetraidro-8a,10a-epoxi-antraceno-9,10-diona (RTEQ), conforme figura 5.

Apesar de ser um produto secundário, ela é passível de regeneração à forma ativa RTQ [5,11,18].

FIGURA 5 – ESQUEMA DE REAÇÃO DE EPOXIDAÇÃO E FORMAÇÃO DA RTEQ



A maioria das substâncias derivadas da RQH<sub>2</sub> pode apresentar diversos isômeros, mas a diferença de atividade entre eles não está claramente evidenciada na literatura, de modo que seu impacto no processo é tratado igualmente. Além disso, assim como explicado anteriormente, outros derivados da hidrogenação, oxidação e hidrólise – ativos e inativos – podem ser encontrados, mas as estruturas de todas as moléculas passíveis de serem encontradas não estão suficientemente descritas na literatura [12,16,19], e a exemplo dos isômeros, aparentemente tem impacto individual pouco significativo. De fato, à exceção dos produtos de degradação que podem ser reconvertidos à forma ativa, o maior efeito destas substâncias, além da perda na produção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, é seu impacto combinado da massa formada – conhecida como “tar” – pela condensação destas moléculas na superfície do catalisador utilizado na fase de hidrogenação e reconversão, causando a sua inativação [1,5,15,18].

A tabela 1 mostra a composição típica de uma amostra de ST de um processo produtivo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, retirada após a oxidação (ver “Ponto de “Amostragem” na figura 2), em termos de seus componentes principais.

TABELA 1 – COMPOSIÇÃO TÍPICA DE AMOSTRA DE ST

Analito	Concentração (% massa)
2-alkil-9,10-antraquinona (RQ)	5 a 10
2-alkil-5,6,7,8-tetraidro-9,10-antraquinona (RTQ)	7 a 10
2-alkil-9-antrona (RA)	0 a 1
2-alkil-5,6,7,8-tetraidro-8a,10a-epoxi 9,10-antraquinona (RTEQ)	0 a 1
2-alkil-10H-antraceno-10-ol-9-ona (RO)	0 a 0,5
2-alkil-1,2,3,4,5,6,7,8-octaidro-antraquinona (ROQ)	0 a 0,1
Outras substâncias	0 a 2

Em decorrência dos processos expostos, há um interesse maior na determinação das quinonas ativas RQ e RTQ para controle e otimização do processo produtivo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

## **1.2 DETERMINAÇÃO DE QUINONAS ATIVAS EM SOLUÇÕES DE TRABALHO**

### **1.2.1 CROMATOGRAFIA E ESPECTROSCOPIA**

A cromatografia líquida de alta eficiência (LC) é considerada, desde há muito tempo, a abordagem natural para análise da RQ e derivados gerados durante a produção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, devido à alta resolução, as relações de afinidade dos analitos com as fases estacionárias e misturas de eluentes, e a possibilidade de detecção por absorção de radiação ultravioleta (UV) [20]. De fato, boa parte dos trabalhos de investigação da cinética do processo AO utiliza esta metodologia para análise [14,16,21], muito embora ela seja aplicada somente na quantificação das formas RQ, RTQ, ROQ, e do epóxido RTEQ. [22,23]. A cromatografia gasosa aparece em segundo lugar, associada à espectrometria de massas (GC-MS), tanto para a identificação quanto quantificação dos produtos de degradação [16,21]. Invariavelmente, seja no método LC, GC-MS ou GC-FID, uma prática comum é a oxidação da amostra antes da injeção, devido à instabilidade dos dióis em contato com ar.

Embora sejam predominantes para esta aplicação, as técnicas cromatográficas apresentam algumas limitações que não foram totalmente superadas. Dificuldades na separação de compostos persistem, de modo que várias substâncias contidas na ST ainda permanecem desconhecidas. Técnicas instrumentais têm sido dedicadas à identificação e elucidação das moléculas destas substâncias, como a ressonância magnética nuclear (RMN), espectrofotometria na região do infravermelho (IR), espectrometria de massas [13,16] e cromatografia de camada delgada (TLC) [12]. E apesar de várias substâncias terem sido detectadas, suas estruturas não foram totalmente esclarecidas. Isso levou alguns autores a adotarem uma abordagem mais prática, baseando-se no cálculo da concentração dos produtos de degradação como um todo, por balanço de massa, onde a quantidade de matéria inicial de RQ é subtraída das quinonas ativas detectadas [10,12,16,21].

### 1.2.2 MÉTODOS ELETROANALÍTICOS

As propriedades eletroquímicas dos derivados da antraquinona já são bastante conhecidas. O par redox quinona/hidroquinona é considerado, de fato, um dos mais importantes e mais bem estudados na química orgânica, sendo alvo de centenas de publicações ao longo de mais de um século, dada a ubiquidade e versatilidade desta classe de substâncias [24–29]. Tais propriedades tornam viável a quantificação destes compostos através de métodos eletroanalíticos como a polarografia, ou através de detecção amperométrica em outros sistemas analíticos como a LC [30–32].

A polarografia foi largamente utilizada até meados da década de 80 nos estudos eletroquímicos das quinonas [33–41]. Contudo, devido a limitações na sua janela anódica de potencial útil e às preocupações com a toxicidade do mercúrio, ela tem sido progressivamente substituída pela voltametria. No caso específico das quinonas, técnicas como a voltametria cíclica (CV), a voltametria de varredura linear (LSV) e a voltametria por pulso diferencial (DPV) figuram entre as mais utilizadas na literatura [25], tanto para investigações do comportamento eletroquímico quanto para a quantificação.

## 1.3 ELETROQUÍMICA DAS QUINONAS ATIVAS E PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO

As quinonas são substâncias caracterizadas pela presença de duas carbonilas em estrutura cíclica (posição “orto” ou “para”), com ligações- $\pi$  conjugadas e cruzadas [50]. Esta classe de compostos diferencia-se das cetonas, enonas e outras substâncias carboniladas, pela maior facilidade de redução, e pelo comportamento reversível das transferências de elétrons que as envolvem. A própria produção de  $H_2O_2$  pelo processo AO é uma consequência desta extraordinária propriedade das quinonas.

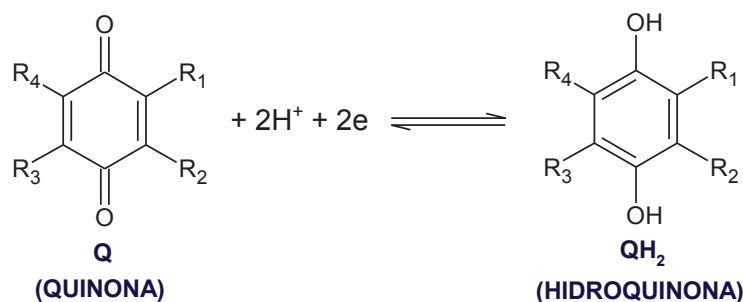
### 1.3.1 MECANISMOS DE ÓXIDO REDUÇÃO

O mecanismo detalhado de redução das quinonas é, na verdade, bastante complexo, especialmente em solventes apróticos. Na prática, contudo, é possível

simplifica-lo, desdobrando-o em esquemas envolvendo a transferência de elétrons e/ou prótons em uma ou duas etapas, dependendo do tipo de solvente e do pH.

Via de regra, a redução das quinonas envolve sempre 2 prótons e 2 elétrons, em duas etapas, num mecanismo tipo “eCeC” [51]. Todavia, em meios aquosos, tanto as reações de protonação e desprotonação das quinonas quanto a transferência dos elétrons são rápidas, não havendo geração de intermediários termodinamicamente estáveis. Assim, a redução ocorre em uma etapa somente, conforme ilustrado no esquema da figura abaixo, [24,25], onde R<sub>1</sub> a R<sub>4</sub> representam átomos de H, substituintes alifáticos, alicíclicos ou aromáticos, ou ainda uma ou mais estruturas cíclicas fundidas ao anel quinoidal (R<sub>1</sub> + R<sub>2</sub> e/ou R<sub>3</sub> + R<sub>4</sub>).

FIGURA 6 – ESQUEMA DE REDUÇÃO DAS QUINONAS EM MEIOS AQUOSOS ÁCIDOS



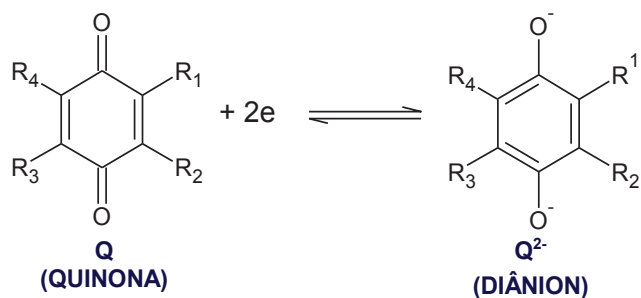
O potencial de redução das quinonas varia linearmente com o pH, em acordo com a equação de Nernst [27,52], deslocando-se para valores mais positivos à medida que a acidez do meio aumenta, conforme demonstrado na equação 1 (a 25°C).

$$E = E^0 + \frac{0,0592}{2} \log \left( \frac{[Q]}{[QH_2]} \right) - 0,0592pH \quad (1)$$

Em meios aquosos suficientemente alcalinos para que ocorra a desprotonação da quinona, o mecanismo é basicamente o mesmo, salvo que, como a disponibilidade de prótons é baixa, a dependência linear do potencial de redução em relação ao pH reduz-se à metade quando ocorre a desprotonação de um grupo -OH, e finalmente a zero quando há a desprotonação de ambos grupos -OH. Neste último caso, representa-se somente a transferência de elétrons. Assim, a quinona Q dá origem predominantemente à forma aniônica Q<sup>2-</sup> (figura FIGURA 7), que é estabilizada pelas pontes de hidrogênio formadas com as moléculas do solvente [24,25,27,36].



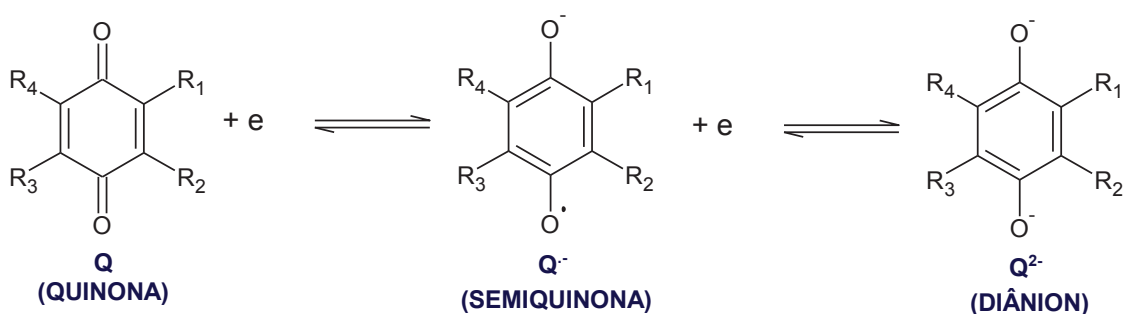
FIGURA 7 – ESQUEMA DE REDUÇÃO DAS QUINONAS EM MEIOS AQUOSOS ALCALINOS



O uso de solventes próticos como o metanol e o etanol, sejam eles “puros” ou em misturas aquosas, basicamente não altera os mecanismos descritos acima para meios aquosos, e ainda traz algumas vantagens, como a minimização da adsorção na superfície dos eletrodos [53], e o aumento da solubilidade de determinados analitos, sem perder a capacidade de solubilizar eletrólitos iônicos em quantidades adequadas às determinações.

Em meios neutros não-tamponados e solventes apróticos, há diferenças significativas na termodinâmica e na cinética da transferência de elétrons, de forma que o processo de redução desdobra-se em duas etapas distintas envolvendo 1 elétron cada (mecanismo “ee”) [24,29,36,54], de acordo com esquema apresentado na figura abaixo, onde o radical  $Q^{\cdot-}$  é denominado semiquinona.

FIGURA 8 – ESQUEMA DE REDUÇÃO DAS QUINONAS EM SOLVENTES NÃO-AQUOSOS APRÓTICOS



Em geral, ambas as etapas se apresentam como sinais distintos e reversíveis durante investigações voltamétricas. Entretanto, alguns fatores podem alterar significativamente o comportamento esperado como, por exemplo, a presença de aditivos ácidos ou básicos no eletrólito-suporte, a presença de cátions formadores de par-íon e a existência de determinados substituintes adjacentes às carbonilas – especialmente aqueles formadores de ligação de hidrogênio intra e intermolecular.

Finalmente, reações de comproporcionamento, desproporcionamento e dimerização entre as formas  $Q$ ,  $Q^{\cdot-}$  e  $Q^{2-}$  podem ocorrer em alguns casos, levando a desvios expressivos nas características do voltamograma [25–27,53].

Embora o uso de solventes não-aquosos puros (especialmente os apróticos) possibilite algumas vantagens, como uma janela de potencial analítico útil mais ampla e a minimização de problemas devidos à adsorção, o desdobramento da transferência de elétrons em duas etapas, a alta resistividade do meio e a possibilidade de reações intermediárias entre os radicais e outros produtos presentes na ST são desvantagens importantes quando se considera um método analítico em uma amostra complexa. Em decorrência disto, na prática, o uso destes solventes em métodos eletroanalíticos dependerá basicamente da solubilidade do analito em água ou meios semi-aquosos [41,55]. No caso das quinonas, o uso de solventes orgânicos puros é destinado particularmente à elucidação de processos eletródicos [36].

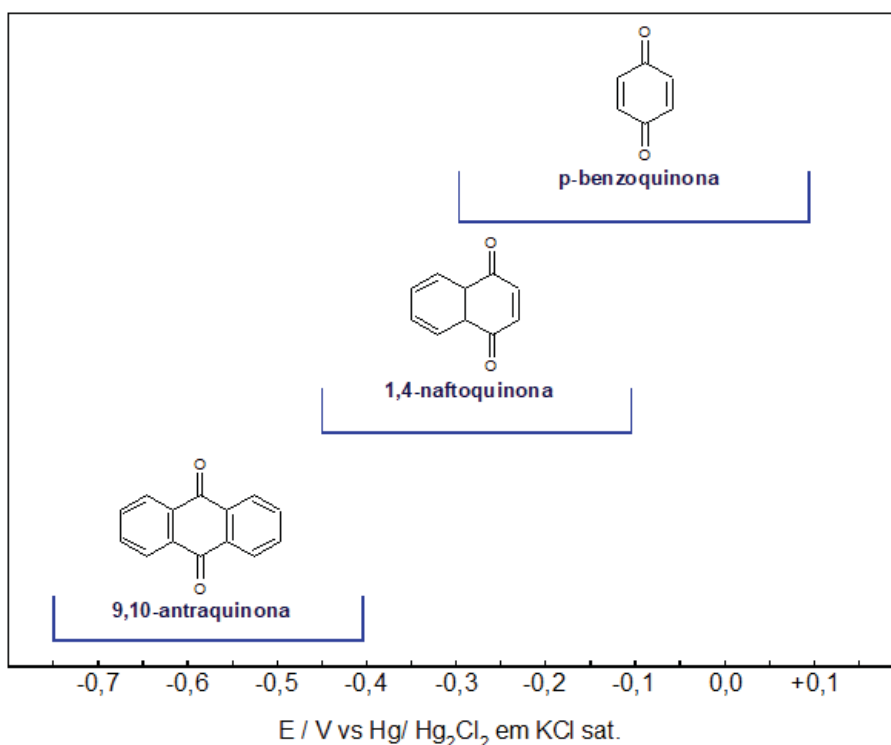
Um fator que pode interferir nas determinações de quinonas é a influência da luz, evidenciada pela presença de hidroquinonas em experiências com a irradiação da 2-metil-1,4-naftoquinona [36], sem haver qualquer redução eletroquímica anterior. Preparo e determinação rápidos de amostras e padrões podem mitigar este impacto, que convém ser avaliado com critério durante a determinação da precisão e exatidão do método. Em última instância, o uso de células eletroquímicas especiais em vidro âmbar ou anteparos específicos podem ser necessários. A presença de oxigênio no eletrólito também deve ser evitada, por esta espécie reduzir-se eletroquimicamente e causar interferências expressivas [29,52,55].

### 1.3.2 EFEITO DA ESTRUTURA MOLECULAR

Mesmo com o grande volume de informações relativas à eletroquímica dos compostos quinoidais encontradas na literatura, a comparação com valores tabelados de potenciais de redução em solventes semi-aquosos e não-aquosos é inviável. Isto deve-se principalmente à variedade de condições experimentais existente. Entretanto, é possível prever o comportamento do potencial de redução das quinonas e seus compostos derivados em séries homólogas, sendo que os principais aspectos que interferem na sua magnitude em uma série eletroquímica são a ressonância e o efeito indutivo.

A ressonância está associada à deslocalização dos elétrons na estrutura molecular, e foi extensivamente estudada nesta classe de compostos [25,36,50,56]. Em geral, a deslocalização é mais pronunciada em moléculas com um maior número de ligações  $\pi$ -conjugadas – devido à sobreposição de orbitais- $p$  – e isto reflete diretamente na força das ligações- $\pi$ . A presença de átomos de oxigênio diretamente ligados ao carbono do ciclo causa um efeito retirador de elétrons, antagônico à deslocalização de elétrons. Todavia, a tendência geral de aumento da energia das ligações com o maior número de conjugações ainda é válida, conforme observado para a faixa de potenciais de redução da série homóloga p-benzoquinona – 1,4-naftoquinona – 9,10-antraquinona ilustrada na figura 9 [36].

FIGURA 9 – FAIXA DE POTENCIAIS DE REDUÇÃO EM RELAÇÃO AO ELETRODO PADRÃO CALOMELANO PARA DIFERENTES COMPOSTOS QUINOIDAIIS EM SOLUÇÃO AQUOSA E pH 7,0



Fonte: Kramarczyk (1965), p. 2

A diferença principal na série de compostos acima está na quantidade de anéis aromáticos fundidos, onde observa-se uma tendência de diminuição do potencial de redução com o aumento do número de anéis. Isso significa que, quanto maior a deslocalização dos elétrons na estrutura, maior a dificuldade na redução da molécula correspondente. A extensão das faixas de potencial apresentada na figura é devida ao efeito dos diversos substituintes que podem ser associados à estrutura, conforme será visto a seguir. Traçando-se um paralelo com as quinonas em estudo, espera-se

que a ordem de magnitude de potencial – do mais negativo para o menos negativo – seja: RQ (3 anéis) > RTQ (dois anéis) > ROQ (1 anel).

O efeito indutivo, por sua vez, tem relação com a capacidade que certos grupos substituintes têm de doar ou retirar elétrons de uma estrutura aromática. Desta forma, o potencial de redução das quinonas também é afetado pelo tipo, posição e pela quantidade de substituintes existentes.

Uma modificação da equação de Taft proposta por Zuman [57] para sistemas polinucleares p-quinoidais, permite correlacionar os deslocamentos nos potenciais de meia-onda, assim como ocorre com as constantes de acidez  $K_a$ , às respectivas constantes de Taft dos substituintes (equação 2) [26,36,50,56,57], onde  $\Delta E_{1/2}^0$  é o deslocamento no potencial de meia-onda,  $\rho_{\pi,Q}^*$  é a constante de reação modificada do composto quinoidal em questão, e  $\sigma_X^*$  é a constante de Taft para cada substituinte. A equação também permite correlacionar o acréscimo/decréscimo no potencial com número de substituintes (aditividade), embora esta tendência seja também dependente da natureza e da posição dos mesmos em alguns casos.

$$\Delta E_{1/2}^0 = \rho_{\pi,Q}^* \sum \sigma_X^* \quad (2)$$

Como as constantes de Taft dos substituintes tendem a ser da ordem de décimos a centésimos de  $\rho_{\pi,Q}^*$  [57,58], espera-se que o efeito indutivo não seja expressivo em relação ao efeito da ressonância, mantendo-se a tendência dos potenciais proposta a partir da figura 9.

Ainda no que se refere aos substituintes, certos grupos como o  $-HSO_3$ ,  $-OH$  e  $-NH_2$  apresentam forte tendência à adsorção na superfície dos eletrodos de trabalho, especialmente em soluções aquosas [36,59]. De fato, a maioria dos derivados de quinonas podem adsorver-se à superfície dos eletrodos, e mesmo espécies “neutras” como a antraceno-9,10-diona apresentaram alguma interação com eletrodos à base de grafite [54,60]. Assim, a possibilidade de adsorção da RQ e RTQ à superfície do eletrodo de trabalho a ser utilizado não pode ser descartada, e seu impacto deve ser cuidadosamente avaliado e minimizado, visando evitar problemas relativos à reprodutibilidade do método.

### 1.3.3 SOLVENTES E PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO

Salvo alguns compostos minoritários, tanto as quinonas ativas RQ e RTQ quanto os produtos de degradação descritos no item 1.1.2, nas suas formas oxidadas correspondentes, possuem em comum a presença da carbonila em suas estruturas. Estes grupos funcionais, per se, são eletrófilos, e sua simples presença na forma livre C=O em uma molécula orgânica já lhe confere caráter eletroativo. Entretanto, há diferenças grandes no comportamento eletroquímico entre estas espécies.

No que diz respeito aos produtos de degradação além da ROQ (uma quinona), cabe ressaltar que as enonas com estruturas semelhantes aos produtos de degradação apresentados, além de possuírem mecanismos de óxido-redução distintos [61,62], tendem a possuir potenciais de redução várias centenas de milivolts menores que o esperado para a 9,10-antraquinona em condições análogas [26,63]. O mesmo observa-se para os epóxidos da p-benzoquinona e da 1,4-naftoquinona, para as quais o potencial de redução desloca-se cerca de -500 mV em relação à espécie precursora [31,32].

Por último, cabe analisar a influência do solvente da amostra que, estando em concentração proporcionalmente maior que os analitos na célula eletroquímica, poderá tornar-se uma interferência expressiva. Conforme discutido anteriormente, o solvente da ST é, na verdade, uma mistura homogênea entre uma parte apolar e outra apolar, cuja fração e composição exatas dependem do processo industrial em questão. Algumas destas substâncias possuem comportamento eletroativo, e a sua presença deve ser avaliada em função da aplicação. Por exemplo, embora hidrocarbonetos aromáticos (fração apolar) e alguns ésteres (fração polar) sejam eletroativos, sua redução eletroquímica ocorre em potenciais relativamente altos, especialmente no caso de ésteres sem grupos alílicos ou benzênicos associados (ésteres ativados) [64–66].

Em suma, embora a amostra de ST represente uma matriz complexa e repleta de substâncias eletroativas, há indícios que a redução e a oxidação dos produtos de degradação, bem como do solvente, tendam a ocorrer em potenciais distintos dos esperados para as quinonas ativas RQ e RTQ, possibilitando a sua quantificação na

ST sem qualquer tratamento de amostra. No entanto, tal suposição deverá ser confirmada durante os experimentos.

#### 1.3.4 ELETRODO DE TRABALHO

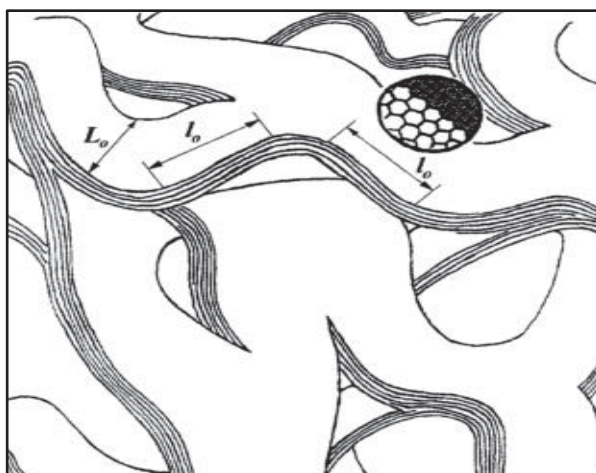
A escolha de um eletrodo de trabalho correto é fundamental no desenvolvimento de um método voltamétrico. O material do qual o eletrodo é feito deve possuir algumas características desejáveis para aplicações eletroquímicas, como por exemplo: boa condutividade elétrica, resistência mecânica, propriedades físicas, químicas e eletrônicas reproduzíveis, inércia química, baixa tendência à adsorção, corrente de fundo baixa e estável, e ampla faixa de potencial útil [55,67,68]. Soma-se ainda a esta lista a tendência a se evitar materiais tóxicos, como o mercúrio e o chumbo. Mesmo possuindo todas as qualidades apontadas, é necessário ainda que o material apresente cinética de transferência eletrônica favorável à oxidação/redução das quinonas ativas, possibilitando a obtenção de picos com intensidade e resolução tais que permitam a sua detecção e quantificação em meio à matriz da amostra.

O carbono vítreo é o material à base de carbono mais popular na eletroanalítica, sendo utilizado para esta aplicação há mais de 40 anos, incluindo quase todos os experimentos voltamétricos realizados em quinonas desde que se tornou comercialmente disponível [28,55,67,69]. A popularidade deste material encontra justificativa, entre outras características, na sua impermeabilidade a gases e líquidos, e na sua condutividade elétrica quase metálica e indiferente ao plano de orientação, mantendo as qualidades já conhecidas dos materiais grafíticos, como a inércia química e ampla janela de potencial útil [55,70–72].

A estrutura desordenada, na forma de fitas “curtas” de grafeno empilhadas e entrelaçadas expõe quase que igualmente os planos perpendicular (plano da borda) e paralelo (plano basal) às folhas de grafeno (figura 10). Contudo, diferentemente do plano basal, o plano da borda é facilmente sujeito à oxidação – inclusive pelo próprio ar à temperatura ambiente – formando grupos funcionais variados como quinonas, fenóis, carboxilas, éteres, lactonas, entre outros. Por terem a capacidade de interagir química e fisicamente com uma grande variedade de substâncias, a presença destes grupos funcionais na superfície faz toda a diferença no desempenho do eletrodo, onde

ambos os planos são expostos indistintamente, dada a sua estrutura amorfa. Este impacto no desempenho reflete-se, sobretudo, na intensidade da corrente de fundo, na cinética de transferência de elétrons e na adsorção superficial, e é particular para cada sistema redox considerado [28,55,69–73].

FIGURA 10 – ESQUEMA ESPACIAL DA ESTRUTURA DO CARBONO VÍTREO TERMICAMENTE TRATADO A 2700°C;  $L_0$  –DISTÂNCIA ENTRE DOBRAS DAS FITAS;  $l_0$  – LARGURA MÁXIMA DAS FITAS



Fonte: Pesin (2002), p. 3

Ao longo dos anos, dezenas de protocolos foram propostos, visando obter uma superfície eletródica reproduzível para fins analíticos [69,70,72–78], em razão da reatividade descrita acima. Todavia, algumas práticas são comuns, apresentando pouca variação entre os procedimentos propostos, podendo, portanto, ser agrupadas em três principais etapas: (1) polimento; (2) limpeza e; (3) pré-tratamento. A primeira etapa visa a renovação e exposição de uma superfície “fresca” de carbono vítreo, livre de adsorbatos, contaminações, e pouco oxidada. Já a etapa de limpeza visa remover resíduos e moléculas adsorvidas durante o processo de polimento, e a terceira etapa tem o objetivo de “ativar” o eletrodo, mediante manipulação da oxidação da superfície do GCE. Todas estas fases, apesar de serem semelhantes entre os diversos protocolos propostos na literatura, são de extrema importância para a reprodutibilidade do método eletroanalítico, e devem ser foco de atenção durante o desenvolvimento do método.

Além dos tratamentos da superfície, a modificação química (funcionalização) também é possível no GCE. Historicamente estas modificações foram feitas mediante adsorção superficial e reações com grupos carboxílicos e hidroxílicos [72]. No início



dos anos 90 em diante, no entanto, diversos trabalhos usando outras técnicas como sais de diazônio, foto-oxidação e oxidação térmica foram reportados, e desde então este campo continua a se desenvolver, buscando cobertura superficial cada vez maior e ampliando ainda mais a especificidade e a aplicabilidade dos eletrodos à base de carbono [70].

Portanto, o GCE é um sensor versátil, consolidado na eletroanalítica, e perfeitamente aplicável ao objeto de estudo, para o qual o preparo e a ativação da superfície desempenham um papel de grande importância na sua aplicação.

### 1.3.5 ELETRODOS DE REFERÊNCIA

Em meios aquosos, eletrodos de referência como Ag/AgCl e calomelano (ERM) em eletrólito KCl saturado em H<sub>2</sub>O são os mais utilizados, provendo um potencial constante ao longo do experimento. Porém, como a solubilidade das quinonas ativas tende a ser baixa em solventes polares, o uso destes eletrodos não é adequado, pois o potencial medido para um determinado analito poderá variar significativamente entre experimentos. Isto deve-se às diferenças entre as mobilidades iônicas no meio interno (aquoso) e externo (solvente orgânico), que resultam num aumento no potencial de junção. Além disso, a diferença de solubilidade dos eletrólitos em cada meio pode resultar em precipitação, o que prejudica a reprodutibilidade das medições [26,79–81].

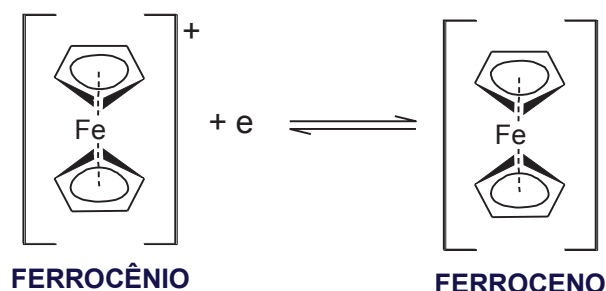
Uma estratégia para evitar estes problemas é o uso de soluções de referência com o mesmo solvente utilizado no eletrólito suporte, como por exemplo LiCl ou cloretos de amônio quaternário, no caso de sistema de referência de Ag/AgCl. Outra possibilidade é o uso de pontes salinas (ágar/ KNO<sub>3</sub>) ou eletrodos com junção dupla, no qual o primeiro compartimento possui um eletrólito “intermediário”, que minimiza os efeitos oriundos da diferença de mobilidade iônica. Finalmente, o uso do sistema de referência Ag/Ag<sup>+</sup> – fio de prata e eletrólito de Ag(NO)<sub>3</sub> em solvente orgânico foi proposto e utilizado em diversos trabalhos [36,68,82] .

Para certificar-se da reprodutibilidade do potencial do eletrodo utilizado, o uso de pares redox com potencial conhecido (sondas) como referências internas de potencial é fortemente recomendado nestes casos, especialmente aqueles com características de transferência por esfera-externa – ou seja, cuja cinética da

transferência de elétrons independe do estado da superfície do eletrodo de trabalho – como o antraceno,<sup>0/-1</sup>, o  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{+2/+3}$  e o ferroceno/ferrocênio [70].

No sistema em estudo, este último par é uma escolha natural, por diversos motivos: ele possui boa solubilidade em solventes orgânicos (inclusive solventes próticos), apresenta comportamento reversível quase ideal, e indiferente ao pH do meio [79,81,83]. A reação da figura FIGURA 11 abaixo ilustra o processo de redução do ferroceno.

FIGURA 11 – ESQUEMA DE REDUÇÃO DO FERROCENO



#### 1.4 DETERMINAÇÃO DE QUINONAS POR VOLTAMETRIA

Comparando com outras técnicas analíticas, os métodos voltamétricos apresentam algumas vantagens intrínsecas em relação a outras análises instrumentais, como o baixo custo operacional e de aquisição dos equipamentos, maior segurança operacional devido à ausência de gases de arraste, e tempos de análise comumente inferiores aos encontrados para as análises cromatográficas – que podem chegar a horas de duração, como é o caso da análise por LC nesta aplicação [23,42–46]. Além disso, a eletroanalítica moderna mostra-se totalmente alinhada com as estratégias da química analítica verde no que toca a (1) medição direta de amostras sem tratamento; (2) redução ou substituição de insumos tóxicos; (3) simplicidade, com redução do trabalho e consumo energético e; (4) à possibilidade de miniaturização e análise on-line [47–49]. As características acima identificadas também tornam as técnicas voltamétricas especialmente atrativas em plantas instaladas locais remotos, onde pode haver dificuldades orçamentárias e logísticas na aquisição, transporte e armazenamento de insumos, ou mesmo na capacitação da mão-de-obra.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Desenvolver um método voltamétrico rápido, prático, de baixo custo e ambientalmente adequado para a quantificação da 2-etil-antraceno-9,10-diona (EQ) e da 2-etil-5,6,7,8-tetraidro-antraceno-9,10-diona (ETQ) em ST, visando o monitoramento e controle de processo industrial de produção de  $H_2O_2$ .

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- i) Estudar o comportamento eletroanalítico individual e avaliar as interferências existentes na determinação voltamétrica de amostras sintéticas e amostras reais.
- ii) Investigar e otimizar parâmetros experimentais, visando o desenvolvimento de um método voltamétrico para a quantificação de EQ e ETQ
- iii) Aplicar a metodologia desenvolvida em amostras de ST de processo produtivo de  $H_2O_2$
- iv) Validar a metodologia desenvolvida em termos de linearidade, sensibilidade, limites de detecção/quantificação, precisão e exatidão.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 REAGENTES

Os reagentes utilizados encontram-se listados abaixo:

- Água deionizada com resistividade  $> 18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ , produzida por equipamento Milli-Q. modelo Direct-Q3 Millipore®
- Etanol 96° GL (Neon®)
- Isopropanol.99,5% (Dinâmica®)
- Hidróxido de amônio 28-30% (Vetec®)
- Hidróxido de Potássio PA (Vetec®)
- Cloreto de amônio PA (Dinâmica®)
- Cloreto de potássio PA (Dinâmica®)
- Cloreto de lítio PA, marca Vetec
- Ácido sulfúrico concentrado 95-98% (Alphatec®)
- Ácido clorídrico 35% (Vetec®)
- Ácido nítrico 65% (Neon®)
- Alumina em pó (JTBaker®)
- Carvão ativado PA (Vetec®)

O ferroceno, utilizado como padrão interno, foi obtido a partir de recristalização de reagente grau analítico (Fluka®) por sublimação, tendo pureza estimada superior a 99,9%. Já o gás utilizado na purga da célula eletroquímica ( $\text{N}_2$ ) possui pureza 99,996%.

Os solventes de amostra Solvesso S150® e Sextate® (acetato de cicloexila), as amostras de referência para a determinação das figuras de mérito e os padrões sintéticos utilizados no desenvolvimento do método foram todos cedidos pela Peróxidos do Brasil. As composições dos padrões foram determinadas por método de referência baseado em LC desenvolvido pela Solvay [23], e encontram-se na tabela 2.

TABELA 2 – COMPOSIÇÃO DOS PADRÕES

Analito	Concentração (% massa)			
	Padrão I*	Padrão II	Padrão III	Padrão IV
2-etil-9,10-antraquinona (EQ)	100.0	0.99	9.27	0.21
2-etil-5,6,7,8-tetraidro-9,10-antraquinona (ETQ)	0.0	97.04	0.02	0.20
2-etil-9-antrona (EA)	0.0	0.21	89.56	0.01
2-etil-5,6,7,8-tetraidro-8a,10a-epoxi 9,10-antraquinona (ETEQ)	0.0	0.01	0.03	99.11
2-etil-1,2,3,4,5,6,7,8-octaidro-antraquinona (EOQ)	0.0	1.03	0.05	0.02
2-etil-10H-antraceno-10-ol-9-ona (EO)	0.0	0.05	0.36	0.04
Outras substâncias	0.0	0.67	0.71	0.41

\* Padrão PA, considerado como 100% para efeitos do desenvolvimento do método; demais padrões foram sintetizados a partir do padrão de EQ

Durante as análises, um volume de 10 mL de eletrólito suporte foi adicionado, e as alíquotas de padrão e amostras diluídas foram adicionadas à célula em quantidades que variaram de 50 a 1000  $\mu\text{L}$ , utilizando micropipetas de 200 e 1000  $\mu\text{L}$ . As concentrações dos analitos na célula eletroquímica variaram de 0 a 1600  $\mu\text{mol/L}$  para a EQ e a ETQ, 0 a 500  $\mu\text{mol/L}$  para a ETEQ, e de 0 a 100  $\mu\text{mol/L}$  para a EA, visando em cada etapa obter concentrações analíticas dentro da faixa linear de trabalho (ver item 4.2.1).

### 3.2 ELETRODOS UTILIZADOS

Os GCE foram adquiridos comercialmente, consistindo de discos com áreas superficiais de aproximadamente 0,07  $\text{cm}^2$ , instalados em suporte de teflon.

Para aplicação do potencial, foi utilizado contra-eletrodo à base de Pt, confeccionado localmente, com área superficial de aproximadamente 0,40  $\text{cm}^2$ . Os eletrodos de referência também foram confeccionados localmente, a partir de fio de Ag anodizado conforme procedimento encontrado na literatura [79]. Os fios foram instalados em tubo de vidro fechado com junção tipo fio de platina, preenchido com eletrólito LiCl 1 mol/L em etanol.

### 3.3 EQUIPAMENTOS E OUTROS MATERIAIS

Todas as operações de polarização eletroquímica e anodização por cronoamperometria, bem como todas as medidas voltamétricas deste estudo, foram realizadas por um potenciostato  $\mu$ Autolab® Type III, com a coleta de dados realizada com auxílio do software NOVA 1.10. As condições de cada teste serão explicitadas em cada item respectivo. Os dados coletados foram tratados com o software Origin PRO8® para análise dos resultados.

Medidas de pH que se fizeram necessárias foram realizadas por pHmetro digital marca Metrohm modelo 872, e eletrodo combinado com membrana de vidro, junção anelar de alto escoamento e sistema de referência Ag/AgCl em solução de KCl 3 mol/L.

No que diz respeito aos métodos voltamétricos utilizados, em todos os experimentos referentes à investigação do comportamento analítico em geral, utilizou-se a voltametria cíclica (CV), com velocidade de varredura  $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ . Já para a quantificação dos analitos utilizou-se de voltametria linear (LSV), no sentido anódico, com velocidade de varredura  $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$  ( $100 \text{ mV.s}^{-1}$  durante os ensaios de avaliação da precisão e exatidão). Os voltamogramas obtidos foram suavizados (Savitsky-Golay, polinômio de 2° grau, 11 pontos), e corrigidos para o potencial do ferroceno. As alturas ( $\mu\text{A}$ ) e áreas dos picos foram amostradas manualmente em todos os casos.

### 3.4 PROCEDIMENTOS

#### 3.4.1 PREPARO DE SOLUÇÕES

Soluções estoque para preparo das curvas e amostras sintéticas foram confeccionados a partir dos padrões descritos na tabela 2, dissolvendo-se o sólido diretamente em solvente de processo (Sextate®/Solvesso® 1:1) e etanol 90%, usando balão volumétrico recoberto com folha de alumínio para minimizar a influência da luz no preparo. A proporção adotada entre o solvente de processo e o etanol 90% na foi de 1:9. Tal procedimento visou simular a matriz da amostra nos padrões, em uma razão de diluição equivalente a 10 vezes. As soluções resultantes apresentaram

concentrações entre 0,001 a 0,01 mol/L do padrão correspondente, dependendo do experimento

Já as amostras de processo foram diretamente diluídas em etanol 90%, em razões de diluição que variaram de 10 a 50 vezes, dependendo do experimento. A referência de potencial foi preparada dissolvendo-se ferroceno em etanol anidro, obtendo-se uma solução com concentração final de 0,01 mol/L.

A composição do eletrólito suporte utilizado baseou-se em referências relativas a determinações de analitos semelhantes, evitando-se, no entanto, o uso de reagentes tóxicos como a piridina, e levando-se em conta a baixa solubilidade dos analitos em água. Assim, ele foi preparado misturando-se uma solução-tampão aquosa de  $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$  1 mol/L com pH ajustado para 9,25 ao etanol PA, na proporção inicial de 1:9 em volume, em acordo com trabalho similar descrito na literatura [39,84,85].

### 3.4.2 TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE DO ELETRODO DE TRABALHO

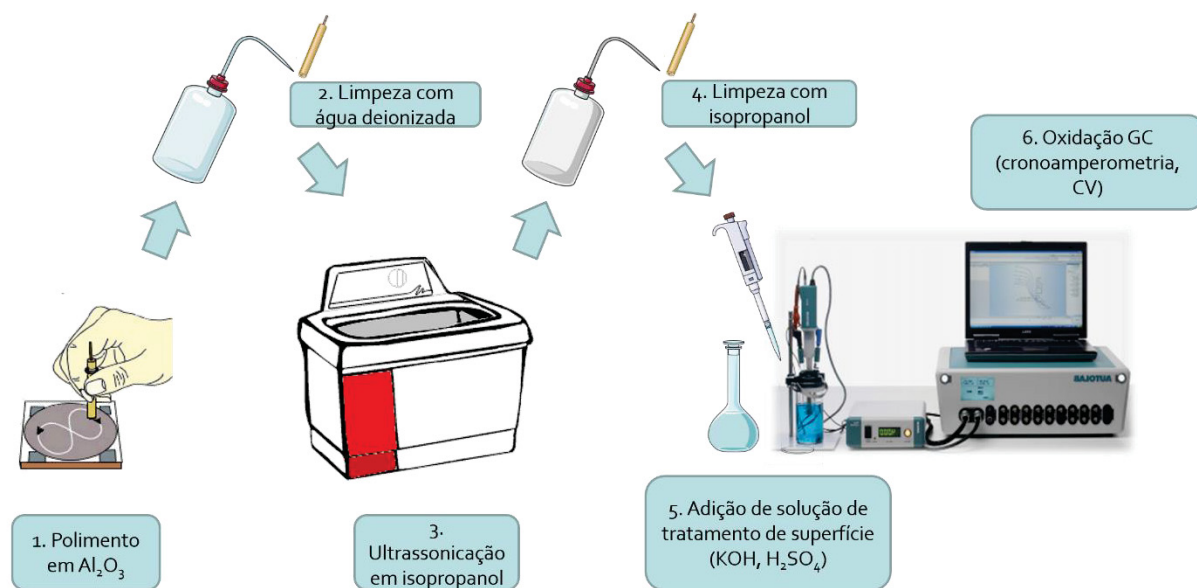
As superfícies eletródicas – salvo indicado o contrário – foram tratadas a cada preparo de curva, e a cada nova amostra – nas condições descritas no quadro 1, e um resumo do procedimento de tratamento se encontra ilustrado na figura 12.

QUADRO 1 – PROCEDIMENTOS DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE ELETRÓDICA UTILIZADOS

Eletrodo	Tratamento	Referências
<b>Referência (Pt)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Polimento mecânico com pasta de alumina suportada em tecido de algodão</li> <li>• Ultrassom por 5 minutos em isopropanol</li> <li>• Limpeza da superfície com isopropanol</li> <li>• Polarização eletroquímica por CV               <ul style="list-style-type: none"> <li>○ Eletrólito-suporte <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math> 0,5 mol/L</li> <li>○ Intervalo de potencial +0,15 a +1,50 V (vs eletrodo de Ag/AgCl)</li> <li>○ <math>v = 50 \text{ mV/s}</math></li> <li>○ 20 ciclos</li> </ul> </li> </ul>	[67,86]
<b>GCE</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Polimento mecânico com pasta de alumina suportada em tecido de algodão</li> <li>• Ultrassom por 5 minutos em isopropanol</li> <li>• Limpeza da superfície com isopropanol               <ul style="list-style-type: none"> <li>○ Polarização eletroquímica por CV</li> <li>○ Eletrólito-suporte <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math> 0,5 mol/L</li> <li>○ Intervalo de potencial -1,00 a +1,50 V (vs eletrodo de Ag/AgCl)</li> <li>○ <math>v = 50 \text{ mV/s}</math></li> <li>○ 20 ciclos</li> </ul> </li> </ul>	[67,70]



FIGURA 12 - PROCEDIMENTO DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE APLICADO AO GCE



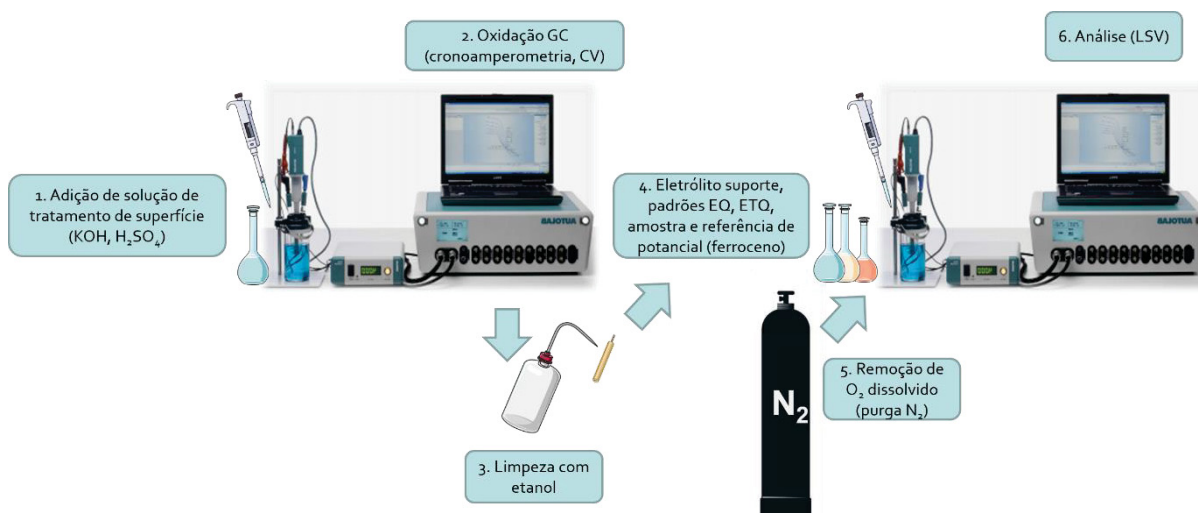
### 3.4.3 ANÁLISE VOLTAMÉTRICA

Para as análises voltamétricas foi utilizada célula eletroquímica de vidro, com capacidade de 25 mL, sem aquecimento, provida de tampa com abertura para inserção dos eletrodos e tubo para desaeração utilizando  $\text{N}_2$ .

Após o tratamento da superfície do eletrodo de trabalho e limpeza, um volume de 10 mL de eletrólito suporte foi adicionado à célula utilizando-se micropipeta. Em seguida, alíquotas do padrão, referência de potencial (ferroceno), e/ou amostra foram adicionadas usando micropipeta de 200  $\mu\text{L}$ . A desaeração da célula – quando aplicável – foi realizada antes de cada medida (salvo indicado outro valor) por 10 minutos, e por 5 minutos adicionais a cada repetição, para evitar a interferência do  $\text{O}_2$  atmosférico [52,87], sendo realizada em todos os casos sob agitação, utilizando-se agitador magnético convencional com rotação fixa arbitrada para o experimento. Uma proteção escura externa também foi utilizada por fora da célula, para prevenir uma eventual fotodecomposição dos analitos durante os testes [36,50]. Após o período de purga e mistura, a agitação e injeção de  $\text{N}_2$  foi desligada, e a análise voltamétrica foi realizada com a célula sem agitação e sem contato com a atmosfera.

Um resumo do procedimento de análise se encontra ilustrado da figura 13.

FIGURA 13 - PROCEDIMENTO DE ANÁLISE DE QUINONAS ATIVAS POR VOLTAMETRIA UTILIZANDO GCE



### 3.5 DETERMINAÇÃO DAS FIGURAS DE MÉRITO

Baseando-se nos procedimentos formais de com o objetivo de verificar se o método proposto tem capacidade de produzir resultados equivalentes ao método de referência adotado [88–90] com níveis aceitáveis de precisão e exatidão, os seguintes testes e figuras de mérito foram calculados e avaliados, baseando-se nas referências adotadas neste trabalho:

- Linearidade e faixa linear de trabalho – Foi avaliada a capacidade do método analítico de, dentro de uma determinada faixa de medição, obter resultados diretamente proporcionais à concentração de um analito na amostra, bem como o intervalo entre a menor concentração e a maior concentração de analito na amostra para o qual a linearidade se aplica.
- Sensibilidade – Foi calculada a sensibilidade analítica através da inclinação da curva obtida durante os estudos de linearidade.
- Limite de detecção e quantificação – Foi feita uma estimativa da menor concentração detectável pelo método (LD), e a concentração a partir da qual o método é válido para quantificar o analito com precisão e exatidão aceitáveis (LQ).
- Seletividade – Foi verificada a capacidade de quantificação do método frente a interferentes característicos da matriz de amostra.
- Tendência e recuperação – Para avaliar a exatidão do método, ou seja, a magnitude do erro sistemático em relação aos padrões e método de referência,

foram feitos testes de recuperação e comparativos com resultados obtidos por LC.

- Precisão – A magnitude e estimativa do erro aleatório do método foi avaliada através de repetições sucessivas em padrões e amostras reais de processo utilizando o método eletroanalítico.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO

#### 4.1.1 COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO

Devido aos baixos potenciais de redução esperados para os analitos, uma prévia da janela de potencial no eletrólito-suporte em estudo para cada eletrodo foi obtida. O intervalo de potencial útil do GCE pode ser observado nos voltamogramas apresentados nas figuras 14 e 15.

FIGURA 14 – CV DO INTERVALO DE POTENCIAL ÚTIL VS Ag/AgCl, LiCl 1 mol/L EM ETANOL PARA O GCE ( $v = 50\text{mV.s}^{-1}$ ). TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE CONFORME QUADRO ELETRÓLITO SUPORTE  $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$  0,1 mol/L EM ETANOL/ÁGUA 90%v/v E DESAERAÇÃO DA CÉLULA COM  $\text{N}_2$  POR 10 MINUTOS.

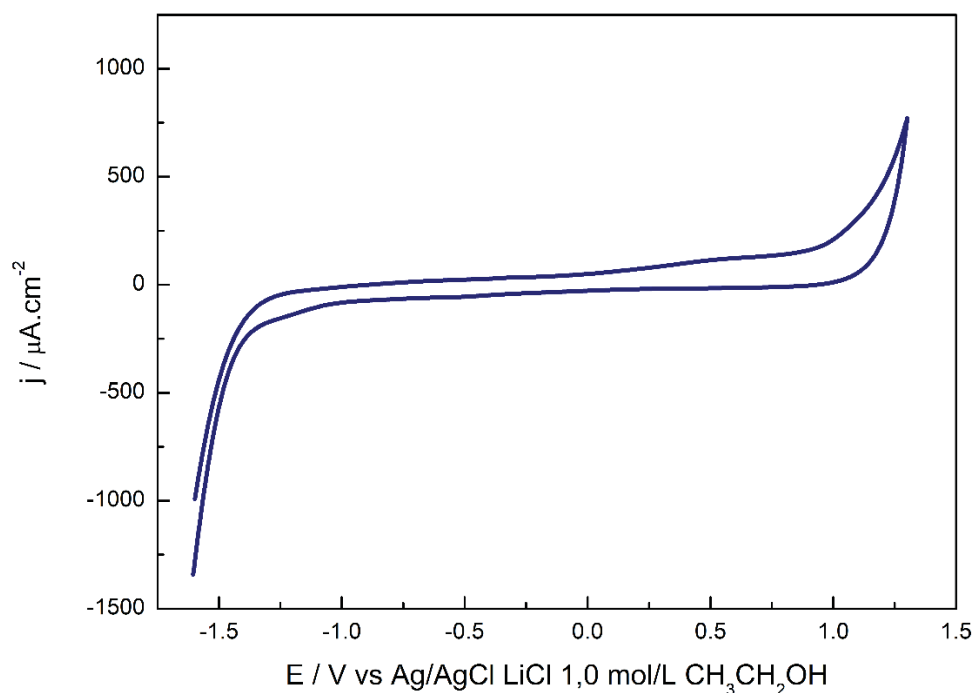
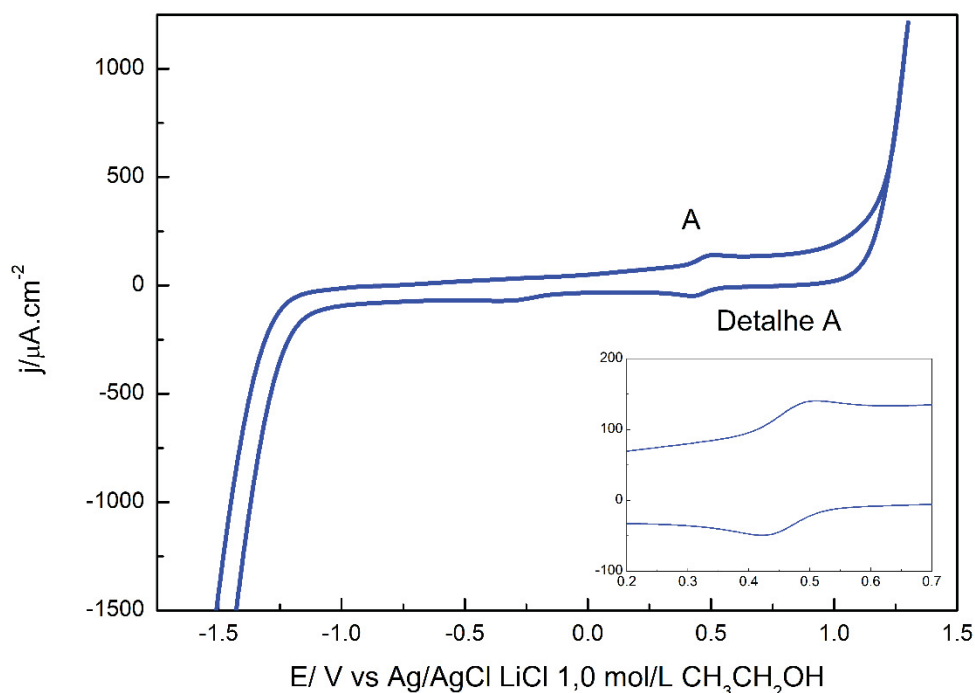


FIGURA 15 – CV DO INTERVALO DE POTENCIAL ÚTIL VS Ag/AgCl, LiCl 1 mol/L EM ETANOL PARA O GCE ( $v = 50\text{mV.s}^{-1}$ ). TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE CONFORME QUADRO 1. PADRÃO INTERNO DE FERROCENO 0,250 mmol/L (DETALHE A). ELETRÓLITO SUPORTE  $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$  0,1 mol/L EM ETANOL/ÁGUA 90%v/v E DESAERAÇÃO DA CÉLULA COM  $\text{N}_2$  POR 10 MINUTOS.



Assim, considerando-se o intervalo delimitado pelas correntes superiores a  $500 \mu\text{A.cm}^{-2}$ , observa-se que o GCE permite uma faixa de trabalho de potencial relativamente ampla, de aproximadamente -1,25 a +1,25 V. Durante o experimento notou-se também que o comportamento voltamétrico da referência de ferroceno (ver detalhe A) – salvo diferenças intrínsecas na corrente de fundo entre eletrodos diferentes – é praticamente inalterado trocando-se os GCE, o que corrobora para o uso do ferroceno para fins de verificação e correção do potencial de referência [28,79,83]. Por este motivo, a posição dos potenciais de redução e oxidação dos analitos, a partir deste ponto do trabalho, foi reportada em relação ao potencial de meia-onda ( $E_{1/2}$ ) do ferroceno, sendo que o valor médio encontrado experimentalmente foi de +0,466 V vs Ag/AgCl, LiCl 1 mol/L em etanol.

Utilizando os padrões das quinonas e compostos de degradação descritos na tabela 2, foram realizados testes visando analisar o comportamento voltamétrico dos analitos e antecipar os efeitos dos interferentes presentes em maiores quantidades na quantificação das quinonas ativas na amostra de ST. As figuras 16 e 17 apresentam os voltamogramas cíclicos dos padrões I (EQ) e II (ETQ).

FIGURA 16 – CV DO PADRÃO I VS  $E_{1/2}$  FERROCENO ( $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ). CONCENTRAÇÕES: REFERÊNCIA DE FERROCENO = 0,250 mmol/L (PICOS F1 e F2); EQ = 0,500 mmol/L. ELETRÓLITO SUPORTE  $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$  0,1 mol/L EM ETANOL/ÁGUA 90%v/v E DESAERAÇÃO DA CÉLULA COM  $\text{N}_2$  POR 10 MINUTOS.

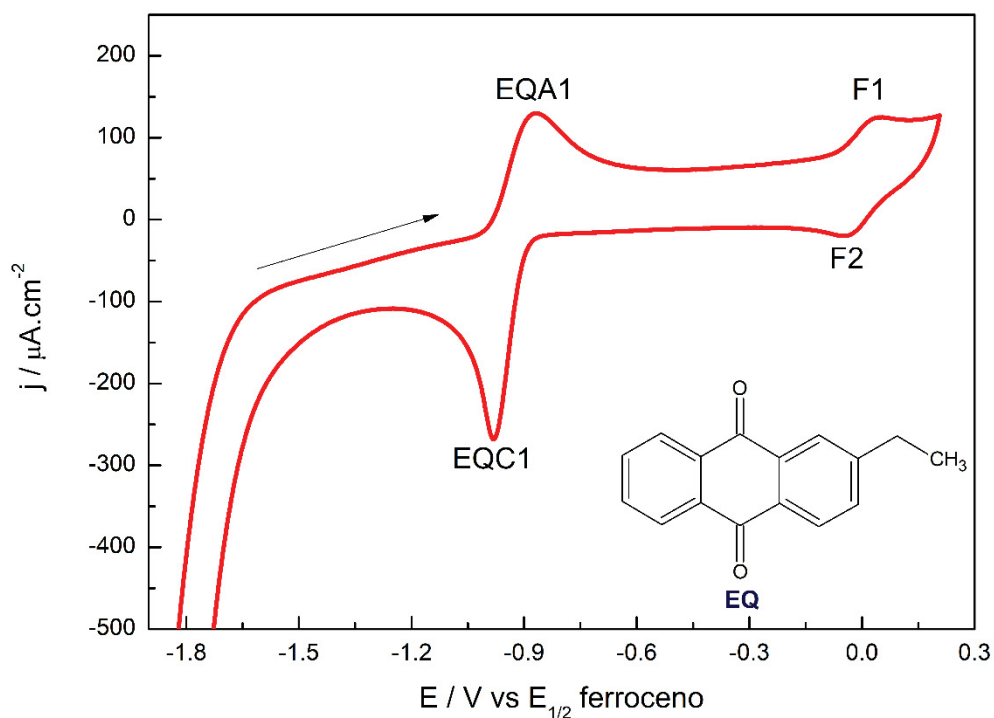
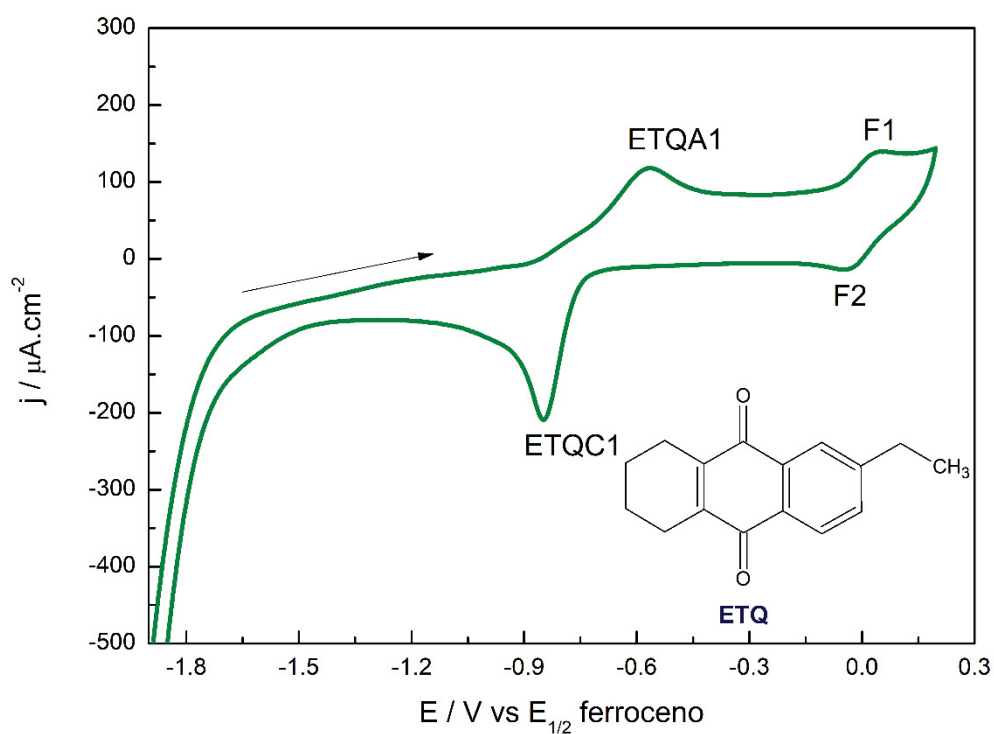


FIGURA 17 – CV DO PADRÃO II VS  $E_{1/2}$  FERROCENO ( $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ). CONCENTRAÇÕES: REFERÊNCIA DE FERROCENO = 0,250 mmol/L (PICOS F1 e F2); ETQ = 0,500 mmol/L. ELETRÓLITO SUPORTE  $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$  0,1 mol/L EM ETANOL/ÁGUA 90%v/v E DESAERAÇÃO DA CÉLULA COM  $\text{N}_2$  POR 10 MINUTOS.



Observa-se que ambas EQ e ETQ possuem um comportamento quase-reversível de óxido-redução, esperado para quinonas, com a transferência eletrônica

ocorrendo em apenas uma etapa. E mesmo que os picos anódicos EQA1 e ETQA1 mostrem-se menos definidos em relação aos catódicos – o que demonstra uma maior dificuldade na cinética de transferência de elétrons durante a oxidação – a quantificação destas quinonas se mostra viável tanto durante a varredura catódica (redução) quanto anódica (oxidação). Também se verifica claramente que os picos da ETQ ( $E_{P,ETQA1} = -0,57$  e  $E_{P,ETQC1} = -0,85$  V vs  $E_{1/2}$  ferroceno) são detectados em potenciais distintos e menos negativos que a EQ ( $E_{P,EQA1} = -0,87$  e  $E_{P,EQC1} = -0,98$  V vs  $E_{1/2}$  ferroceno). Tal observação está em concordância com a influência dos efeitos de ressonância e indução de grupos funcionais na eletroquímica das quinonas discutidos anteriormente, e indica que potenciais interferências da EOQ são menos prováveis, já que a tendência é que esta espécie se reduza em potenciais ainda menos negativos que a ETQ. Isto reforça a viabilidade da quantificação simultânea da EQ e da ETQ, especialmente no sentido anódico, onde a diferença entre os potenciais de pico é maior ( $\Delta E_{EQA1,ETQA1} \approx 300$  mV).

As figuras 18 e 19 representam os CV de dois produtos de degradação importantes, com concentrações que podem chegar a 20% da concentração de EQ e de ETQ na amostra. A figura 18 mostra o CV do padrão III, cujo componente majoritário é a EA. Nota-se a presença de um pico de redução isolado (EAC2) em  $-1,71$  V vs  $E_{1/2}$  ferroceno, devido provavelmente à redução da EA à forma enólica. Há ainda a presença de dois outros picos (EAA1 e EAC1), próximos um ao outro, que indicam o mesmo comportamento quase-reversível esperado para quinonas – mas que não é esperado para enonas. Todavia, a posição e a intensidade relativa corroboram para a hipótese de que estes picos não estejam associados à EA, e sim à contaminação de EQ no padrão, cuja concentração é próxima de 9% em massa (ver tabela 2). Assim sendo, espera-se que não haja qualquer interferência específica da EA nos picos das quinonas ativas, e os picos EAA1 e EAC1 corresponderiam, respectivamente, aos picos EQA1 e EQC1. A intensidade relativa do pico EAC1 comparada ao pico catódico EQC1, considerando a mesma concentração na ST (situação muito difícil de ocorrer na prática) é de apenas 0,104.



FIGURA 18 – CV DO PADRÃO III VS  $E_{1/2}$  FERROCENO ( $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ). CONCENTRAÇÕES: REFERÊNCIA DE FERROCENO = 0,250 mmol/L (PICOS F1 E F2); EA = 0,250 mmol/L. ELETRÓLITO SUPORTE  $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$  0,1 mol/L EM ETANOL/ÁGUA 90%v/v E DESAERAÇÃO DA CÉLULA COM  $\text{N}_2$  POR 10 MINUTOS.

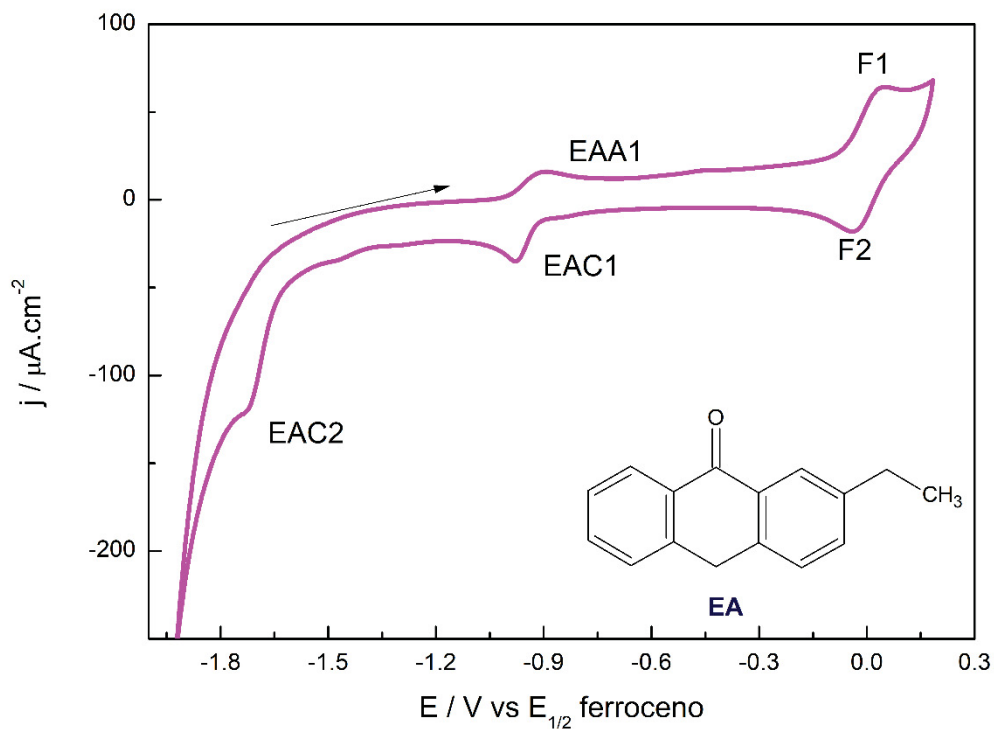
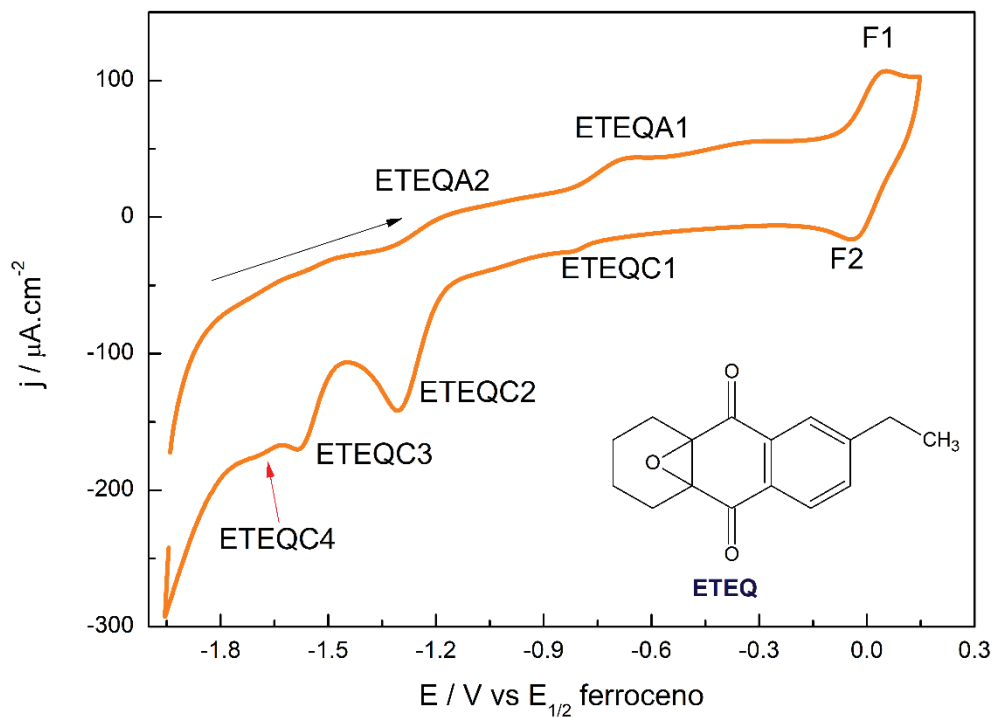


FIGURA 19 – CV DO PADRÃO IV VS  $E_{1/2}$  FERROCENO ( $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ). CONCENTRAÇÕES: REFERÊNCIA DE FERROCENO = 0,250 mmol/L (PICOS F1 e F2); ETEQ = 0,250 mmol/L. ELETRÓLITO SUPORTE  $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$  0,1 mol/L EM ETANOL/ÁGUA 90%v/v E DESAERAÇÃO DA CÉLULA COM  $\text{N}_2$  POR 10 MINUTOS.

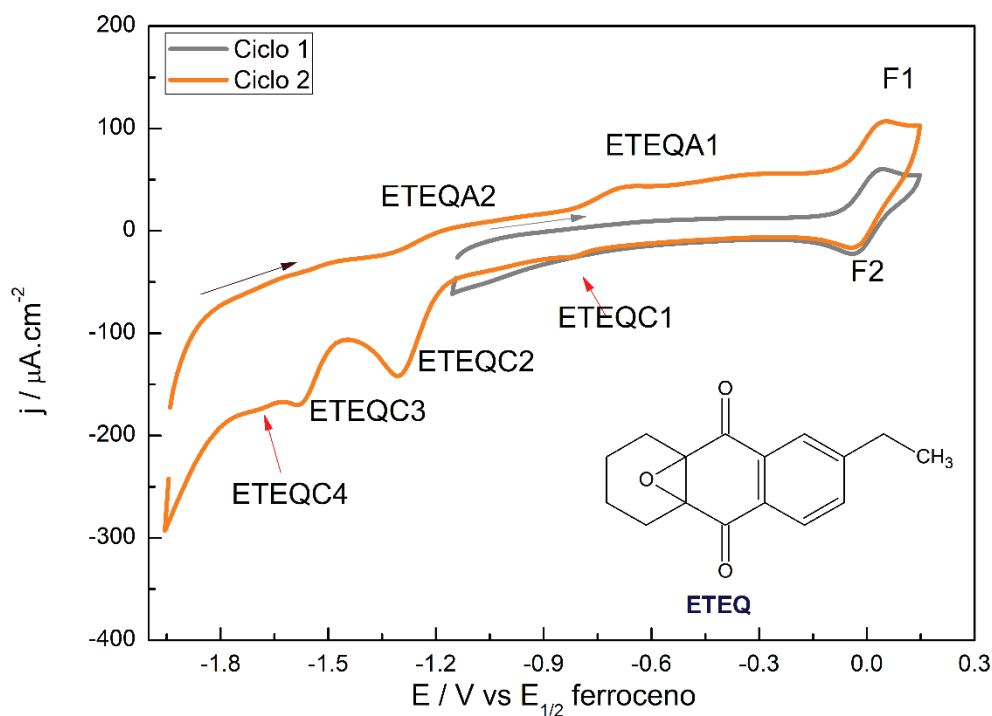


Já a figura 19 mostra um CV bastante distinto, onde se nota a presença de diversos processos de óxido-redução ao longo da varredura. Analisando-se a estrutura da molécula da ETEQ, diversas possibilidades podem ser atribuídas aos processos eletroquímicos encontrados no voltamograma. Por exemplo, a oxidação e redução sequencial das carbonilas à forma de hidroxilas, a quebra da ligação  $C - O - C$  com redução a  $-OH$ , a eliminação dos grupos  $-OH$  gerados durante as reduções, e até mesmo interações químicas entre espécies formadas na superfície do eletrodo durante a redução, como a formação de dímeros e outras substâncias. Contudo para elucidar a ordem de ocorrência e a natureza destes processos eletroquímicos, é necessário recorrer a outras técnicas analíticas específicas, as quais saem do escopo do presente trabalho.

Uma preocupação de ordem prática persiste, no entanto, uma vez que foram detectados picos em regiões de potenciais onde são observados os processos de oxidação e redução das quinonas ativas EQ e ETQ. Diferentemente do observado para o padrão III (figura 17), as concentrações de contaminantes no padrão IV são menos expressivas ( $<1,00\%$ ), de modo que não há como associar os picos ETEQA1 e ETEQC1 à presença das quinonas EQ e ETQ. Além disso, os potenciais dos picos ( $E_{P,ETEQA1} = -0,68$  e  $E_{P,ETEQC1} = -0,82$  V vs  $E_{1/2}$  ferroceno) não correspondem a nenhum dos picos das quinonas observados anteriormente. Para efeitos de comparação, as intensidades relativas dos picos ETEQC1, ETEQC2, ETEQC3 e ETEQ4 em concentração equivalente de EQ, em relação ao sinal do pico catódico EQC1 são, respectivamente, 0,156, 0,685, 0,402 e 0,036.

Com o intuito de verificar se estes processos são originados pela formação de espécies intermediárias da redução, foram realizadas 2 varreduras sequenciais, iniciando-se em potenciais acima do detectado para o primeiro processo de redução (ETEQC2,  $E_{P,ETEQC2} = -1,30$  V vs  $E_{1/2}$  ferroceno) e posteriormente ampliando-se a faixa de potencial catódico até o limite da janela de potencial. A Figura 2020 mostra o comportamento voltamétrico da ETEQ em cada ciclo.

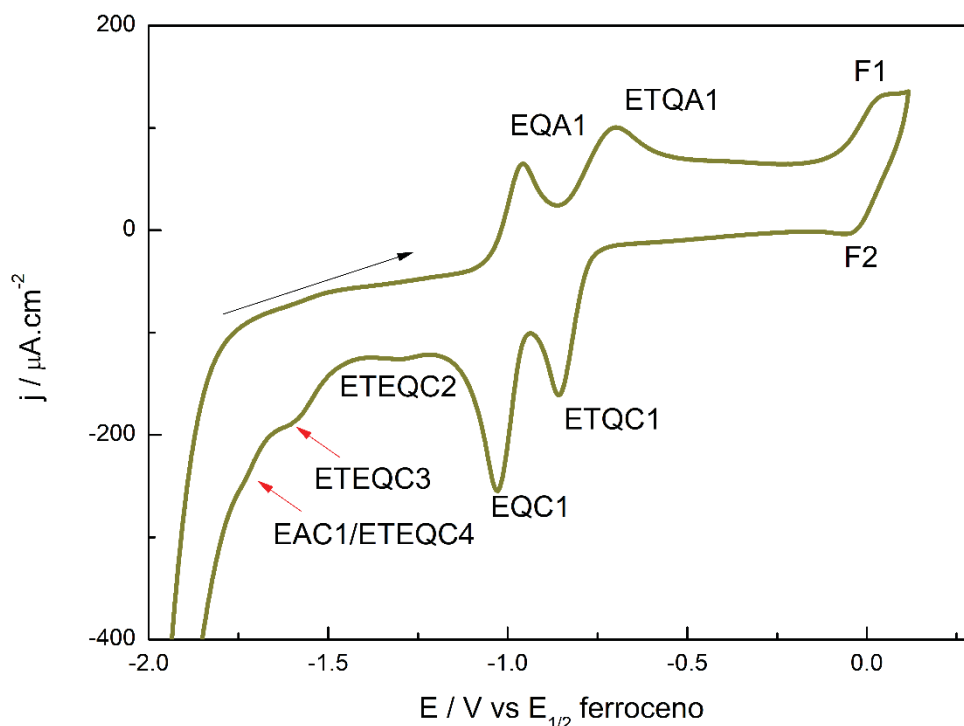
FIGURA 20 – CV DO PADRÃO IV VS  $E_{1/2}$  FERROCENO ( $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ). CONCENTRAÇÕES: REFERÊNCIA DE FERROCENO = 0,250 mmol/L (PICOS F1 E F2); ETEQ = 0,250 mmol/L. CICLO 1: -1,20 A +0,2 V; CICLO 2: -1,80 A +0,2V. ELETRÓLITO SUPORTE  $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$  0,1 mol/L EM ETANOL/ÁGUA 90%v/v E DESAERAÇÃO DA CÉLULA COM  $\text{N}_2$  POR 10 MINUTOS.



Fica evidente da análise dos voltamogramas que os picos ETEQA1 e ETEQC1 só são gerados após a redução da ETEQ em potenciais abaixo de -1,20 V vs  $E_{1/2}$  ferroceno. Assim, para evitar a interferência destes picos na análise voltamétrica das quinonas ativas, convém manter-se o potencial aplicado acima deste patamar.

A ausência de padrões para outros produtos de degradação não permite uma avaliação mais abrangente do efeito dos interferentes na análise da EQ e da ETQ, de modo que outros efeitos poderão ocorrer ao analisar-se amostras reais. No entanto, como as concentrações destas substâncias tende a ser significativamente mais baixas que a concentração das quinonas ativas, espera-se que o efeito da matriz não seja suficientemente relevante a ponto de inviabilizar a análise voltamétrica. Esta hipótese pode ser confirmada analisando-se o perfil voltamétrico de uma amostra típica de processo (concentrações de EQ, ETQ, EA e ETEQ determinadas por LC), que pode ser verificado na figura abaixo.

FIGURA 21 – CV DE AMOSTRA DE ST VS  $E_{1/2}$  FERROCENO ( $v = 50\text{mV.s}^{-1}$ ). CONCENTRAÇÕES: REFERÊNCIA DE FERROCENO = 0,250 mmol/L (PICOS F1 E F2); EQ = 0,178 mmol/L; ETQ = 0,292 mmol/L; EA = 0,037 mmol/L; ETEQ = 0,022 mmol/L. ELETRÓLITO SUPORTE  $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$  0,1 mol/L EM ETANOL/ÁGUA 90%v/v E DESAERAÇÃO DA CÉLULA COM  $\text{N}_2$  POR 10 MINUTOS.



Conforme esperado, os picos da EQ (EQA1 e EQC1) e ETQ (ETQA1 e ETQA2) mostram-se bem espaçados entre si, e embora estejam ligeiramente deslocados para potenciais mais negativos em relação aos encontrados para os padrões, apresentam forma e intensidade condizentes com a concentração esperada, não apresentando ombros ou distorções devidas a interações entre os analitos e/ou contaminantes. Não são observados outros picos de oxidação, mas picos redução adicionais podem ser vistos (EAC1/ETEQC4, ETEQC2 e ETEQC3), nas mesmas posições já esperadas para a EA e a ETEQ, com intensidades bastante baixas e em potenciais suficientemente distantes do pico da redução da EQ. O pico ETEQC1, de baixa intensidade relativa, provavelmente foi mascarado pela grande diferença nas concentrações entre a EQ/ETQ e a ETEQ. Logo, o perfil voltamétrico da amostra ratifica a viabilidade da quantificação das quinonas EQ e ETQ na presença dos demais produtos de degradação em amostras reais.

Adicionalmente, a partir deste ponto, a varredura no sentido anódico foi objeto de maior interesse, devido à menor susceptibilidade a interferentes e melhor separação dos picos.

A fim de concluir a caracterização eletroquímica do sistema, realizou-se medidas de LSV utilizando diferentes velocidades de varredura, para verificar o controle do processo eletródico, conforme se vê nas figuras 22 e 23.

FIGURA 22 – A) LSV VS  $E_{1/2}$  FERROCENO DO PADRÃO I NAS VELOCIDADES DE VARREDURA DE 25, 50, 100, 250 e 500  $\text{mV.s}^{-1}$  ( $N=3$ ). CONCENTRAÇÃO EQ = 0,100 mmol/L. ELETRÓLITO SUPORTE  $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$  0,1 mol/L EM ETANOL/ÁGUA 90%v/v. B) RELAÇÃO ENTRE A RAIZ QUADRADA DA VELOCIDADE DE VARREDURA E A ALTURA DO PICO ANÓDICO OBSERVADO.

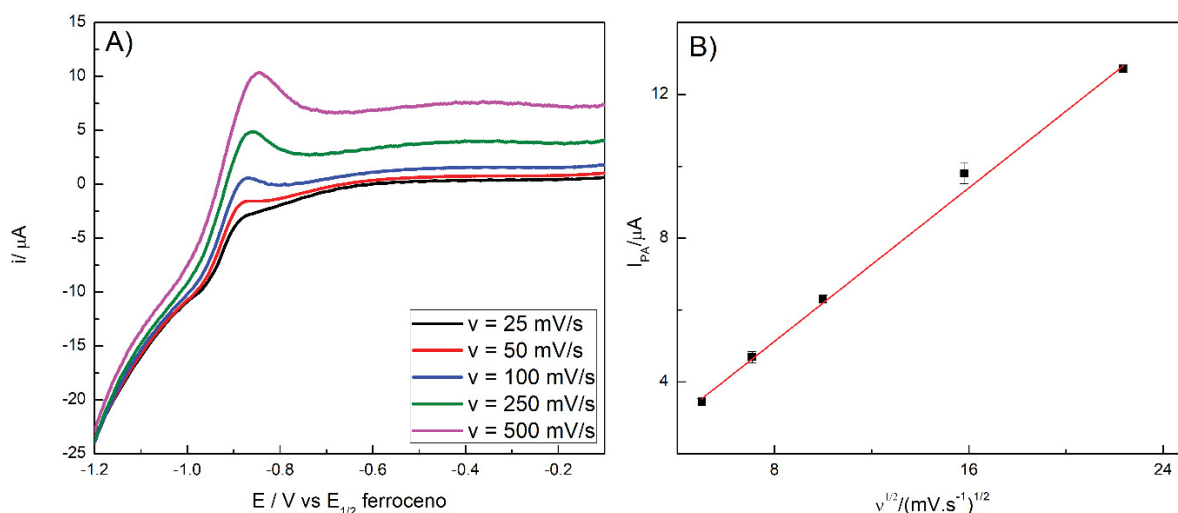
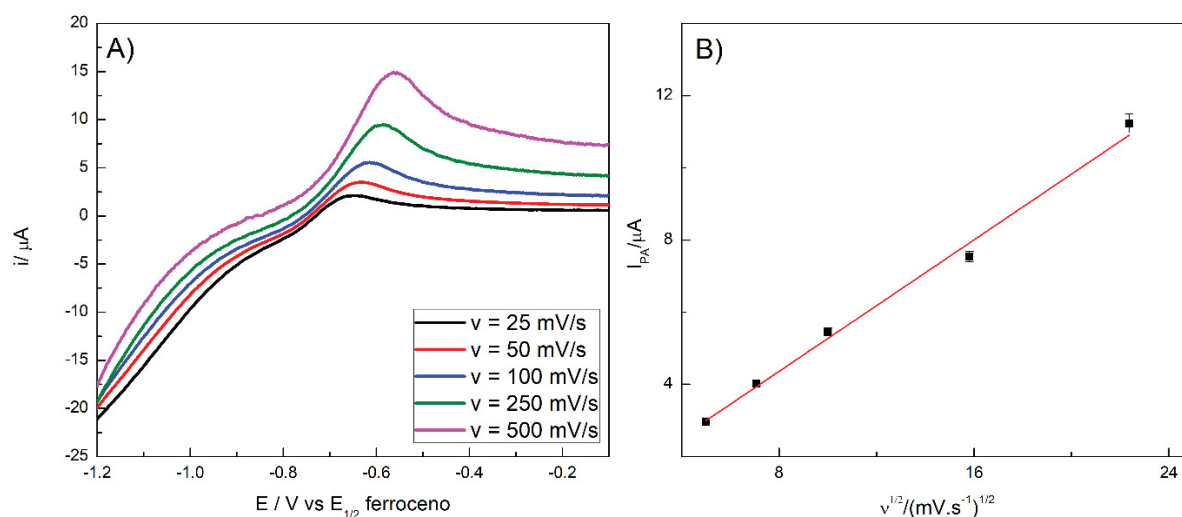


FIGURA 23 – A) LSV VS  $E_{1/2}$  FERROCENO DO PADRÃO II NAS VELOCIDADES DE VARREDURA DE 25, 50, 100, 250 e 500  $\text{mV.s}^{-1}$  ( $n=3$ ). CONCENTRAÇÃO ETQ = 0,100 mmol/L. ELETRÓLITO SUPORTE  $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$  0,1 mol/L EM ETANOL/ÁGUA 90%v/v. B) RELAÇÃO ENTRE A RAIZ QUADRADA DA VELOCIDADE DE VARREDURA E A ALTURA DO PICO ANÓDICO OBSERVADO.



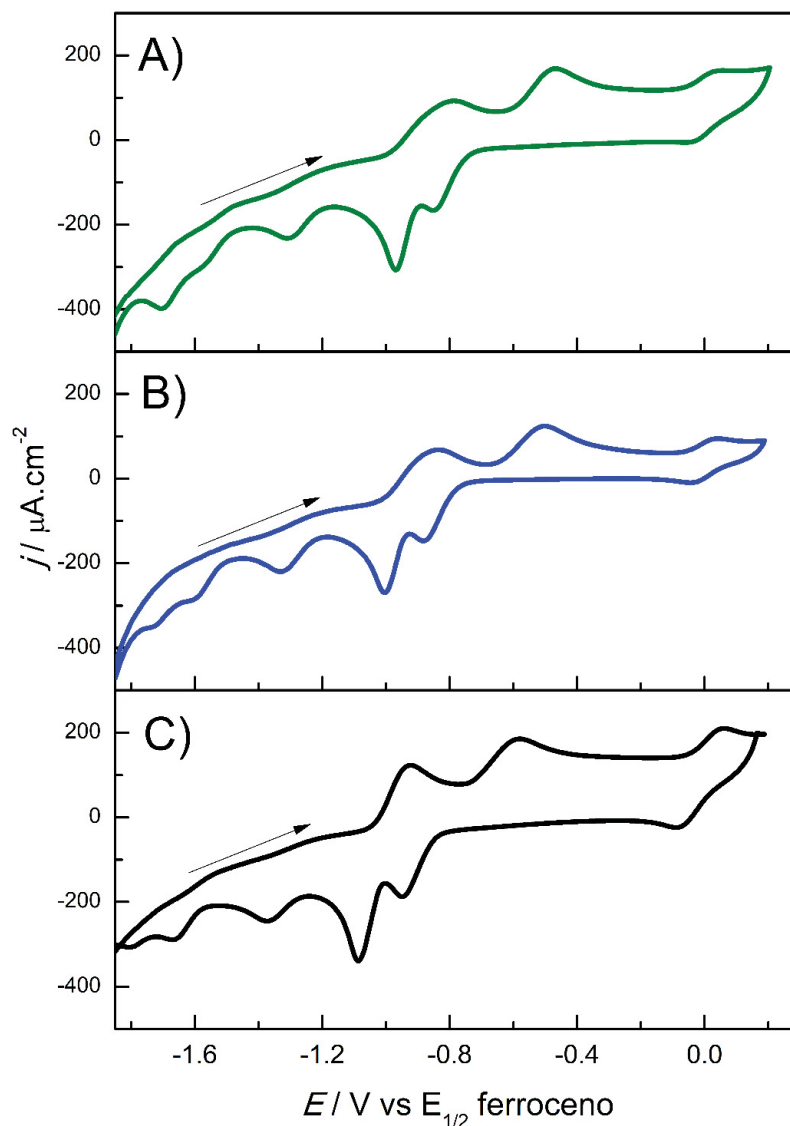
A relação praticamente linear obtida nas curvas B das figuras acima ( $R^2 = 0,99843$  e  $0,99249$ ) indica que os processos eletródicos são controlados somente por transporte de massa difusional, aplicando-se, portanto, a relação de Randles-Sevcik de proporcionalidade entre a concentração do analito e a sua corrente de pico.

#### 4.1.2 INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DO ELETRÓLITO SUPORTE

A solubilidade baixa das quinonas em água, seu comportamento eletroquímico indesejável para fins analíticos em solventes apróticos e a escolha pelo alinhamento com os requisitos de química verde (busca por reagentes menos tóxicos e de baixo custo) restringem significativamente a escolha de solventes e eletrólitos para a aplicação. Por isso, o estudo de otimização do pH e eletrólito suporte limitou-se a alterações na composição do eletrólito inicial ( $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$  em etanol/água), conforme proposto na literatura [9,39,84].

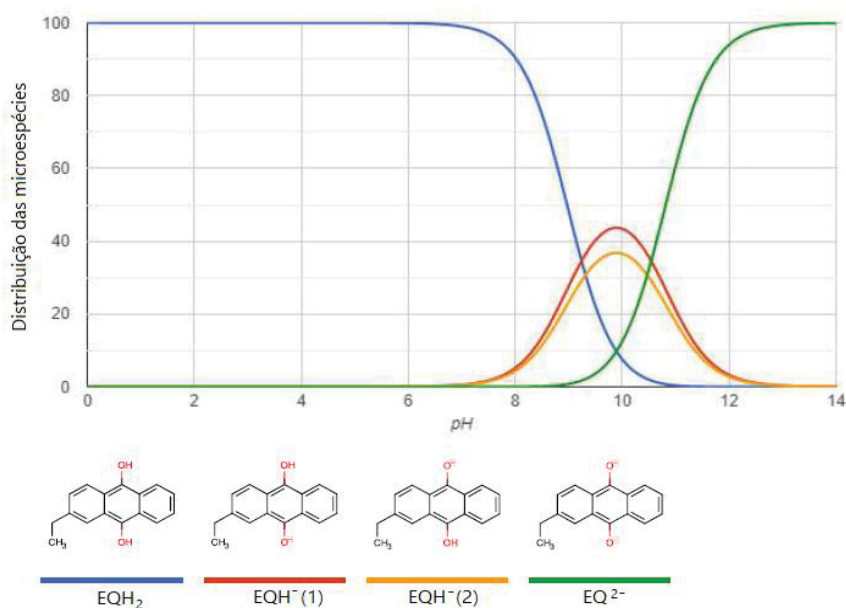
O efeito de mudanças de pH – considerando o mesmo solvente e eletrólito suporte adotados no experimento – tem maior relação com o deslocamento de potencial do que com outras alterações no comportamento voltamétrico (intensidade e forma dos picos). É o que se evidencia ao comparar os voltamogramas de A, B e C da figura 24, nos quais o pH da fração aquosa (solução tampão  $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$  1,0 mol/L) foi ajustado em  $\pm 1,00$  em relação ao pH inicial, utilizando HCl e  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

FIGURA 24 – CV VS  $E_{1/2}$  FERROCENO DE MISTURA DE PADRÕES I, II, III E IV ( $v = 50\text{mV.s}^{-1}$ ).  
 CONCENTRAÇÕES: REFERÊNCIA DE FERROCENO = 0,250 mmol/L; EQ = 0,500 mmol/L; ETQ = 0,500 mmol/L; ETEQ = 0,500 mmol/L; EA = 0,250 mmol/L. ELETRÓLITO SUPORTE  $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$  0,1 mol/L EM ETANOL/ÁGUA 90%v/v E DESAERAÇÃO DA CÉLULA COM  $\text{N}_2$  POR 10 MINUTOS. pH DA SOLUÇÃO TAMPÃO NA FRAÇÃO AQUOSA: A) 8,25; B) 9,25; C) 10,25.



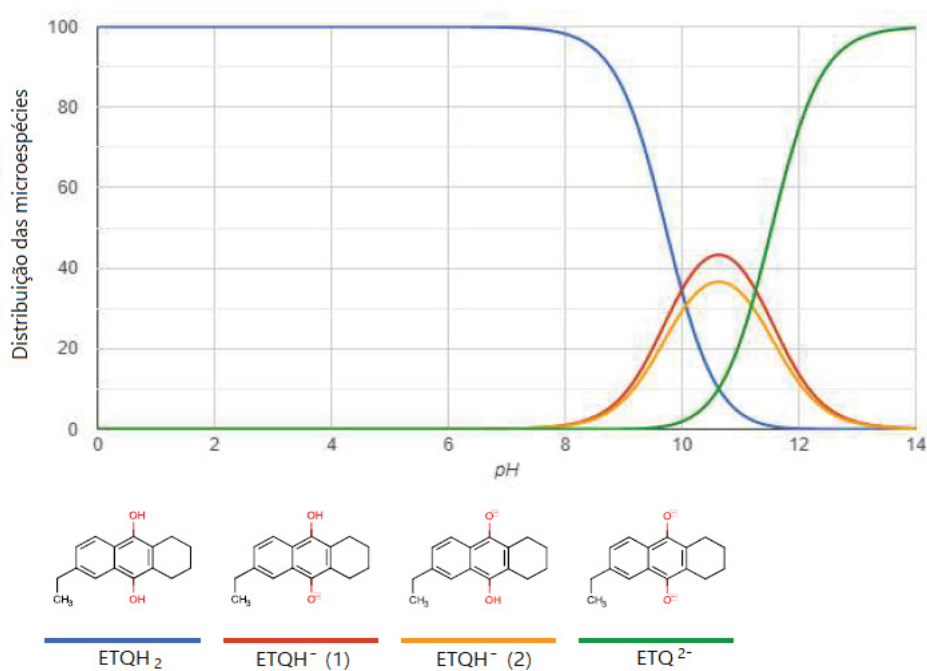
Para os picos anódicos da EQ e da ETQ, a dependência linear do potencial de redução em relação ao pH, prevista na equação 1 é rigorosamente observada, com valores bastante próximos da inclinação teórica ( $\Delta E = -59 \text{ mV.pH}^{-1}$ ) calculada para a transferência de 2 prótons e 2 elétrons, indicando a predominância das espécies diprotonadas  $\text{EQH}_2$  e  $\text{ETQH}_2$  nesta faixa de pH. No entanto, os picos catódicos deslocam-se a uma proporção próxima da metade do valor teórico ( $\Delta E_{\text{EQ}} = 38 \text{ mV.pH}^{-1}$  e  $\Delta E_{\text{ETQ}} = -32 \text{ mV.pH}^{-1}$ ), o que pode indicar a presença das espécies monoprotionadas  $\text{EQH}^-$  e  $\text{ETQH}^-$  nas vizinhanças da superfície do eletrodo no sentido catódico da varredura [27]. A distribuição das microespécies reduzidas em função do pH pode ser visualizada nas figuras 25 e 26.

FIGURA 25 – DIAGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DE ESPÉCIES DA EQH<sub>2</sub> EM FUNÇÃO DO pH



Fonte: <https://chemicalize.com> (2018)

FIGURA 26 – DIAGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DE ESPÉCIES DA ETQH<sub>2</sub> EM FUNÇÃO DO pH



Fonte: <https://chemicalize.com> (2018)

No que se refere à mudança nos volumes de solvente, contudo, outros efeitos podem ocorrer, que têm relação direta com a forma e intensidade dos picos, como alterações nos coeficientes de difusão dos analitos e interferentes, e a solubilização dos analitos e produtos das reações eletroquímicas na superfície do eletrodo. A fim



de verificar uma condição ótima para a quantificação dos analitos, foram realizados testes utilizando uma amostra de processo, cuja concentração dos analitos foi determinada utilizando LC [23], variando-se a composição de etanol no eletrólito suporte, conforme a tabela abaixo.

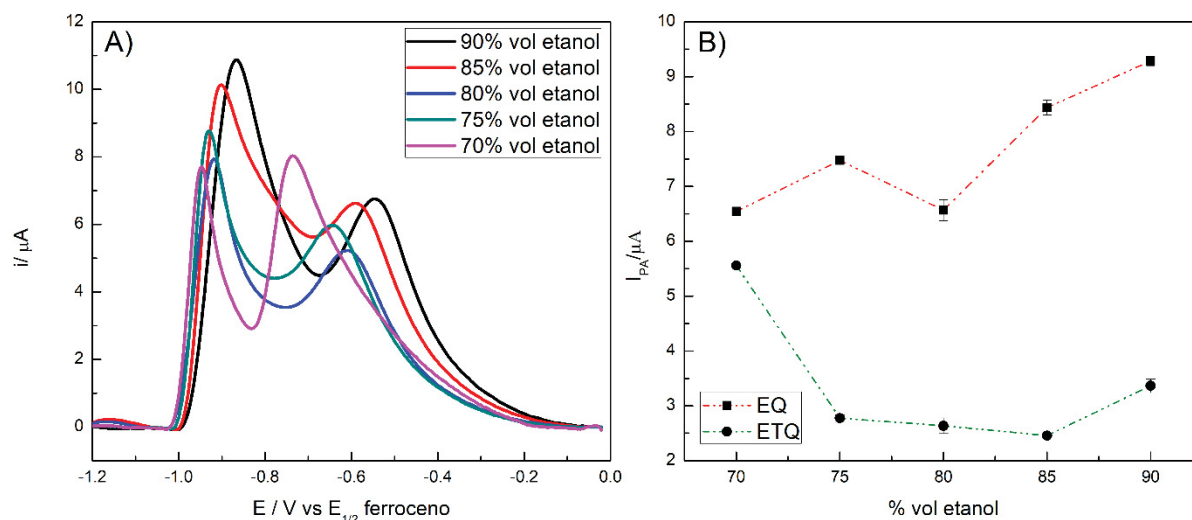
TABELA 3 – COMPOSIÇÃO DOS ELETRÓLITOS SUPORTE UTILIZADOS

<b>Volume de tampão aquoso NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub>Cl 1,0 mol/L (%)</b>	<b>Volume de etanol (%)</b>	<b>Concentração de NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub>Cl na solução diluída (mol/L)</b>	<b>pH equivalente*</b>
10	90	0,10	8,38
15	85	0,15	8,70
20	80	0,20	8,80
25	75	0,25	8,85
30	70	0,30	8,95

\* Medido usando eletrodo de vidro, sistema de referência Ag/AgCl em KCl 3 mol/L

Sabe-se que o equilíbrio químico e a solubilidade do eletrólito suporte é diferente em função do solvente utilizado, de modo que alguma alteração no pH medido pode ser promovida pela mudança na razão entre etanol e água, mesmo para concentrações constantes de NH<sub>3</sub> e NH<sub>4</sub>Cl. Observa-se uma tendência de diminuição do pH com o acréscimo no volume de etanol, a qual, no entanto, pode ter alguma parcela associada ao aumento do potencial de junção devido à diferença na composição dos solventes nos meios interno e externo ao eletrodo de pH. Assim, embora tenha-se conhecimento dos valores de pK<sub>A</sub> das formas reduzidas EQH<sub>2</sub> e ETQH<sub>2</sub>, e do valor do pH do tampão aquoso (pH = 9,25), não há como garantir que o mesmo comportamento esperado em meio aquoso se aplique ao meio semi-aquoso. E conforme já evidenciado nos CV e LSV dos padrões e amostras, o mecanismo de transferência de elétrons tampouco parece ser afetado pela disponibilidade de prótons para a faixa de pH e composição do eletrólito suporte utilizados, já que a presença de um pico único ao longo de todo o intervalo de potencial para as duas quinonas é observada, indiferentemente às mudanças de pH e volume de etanol (ver figura 27).

FIGURA 27 – A) LSV DE AMOSTRA DE ST VS  $E_{1/2}$  FERROCENO ( $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ) COM CORREÇÃO DE LINHA DE BASE MÉDIA MÓVEL (JANELA = 2 PONTOS), PARA COMPOSIÇÕES DE ELETRÓLITO-SUPORE CONFORME QUADRO 1. CONCENTRAÇÕES: EQ = 0,333 mmol/L; ETQ = 0,135 mmol/L. B) CORRELAÇÃO DAS CORRENTES DE PICO ANÓDICO EM FUNÇÃO DAS DIFERENTES COMPOSIÇÕES DO ELETRÓLITO SUPORE (N=3)



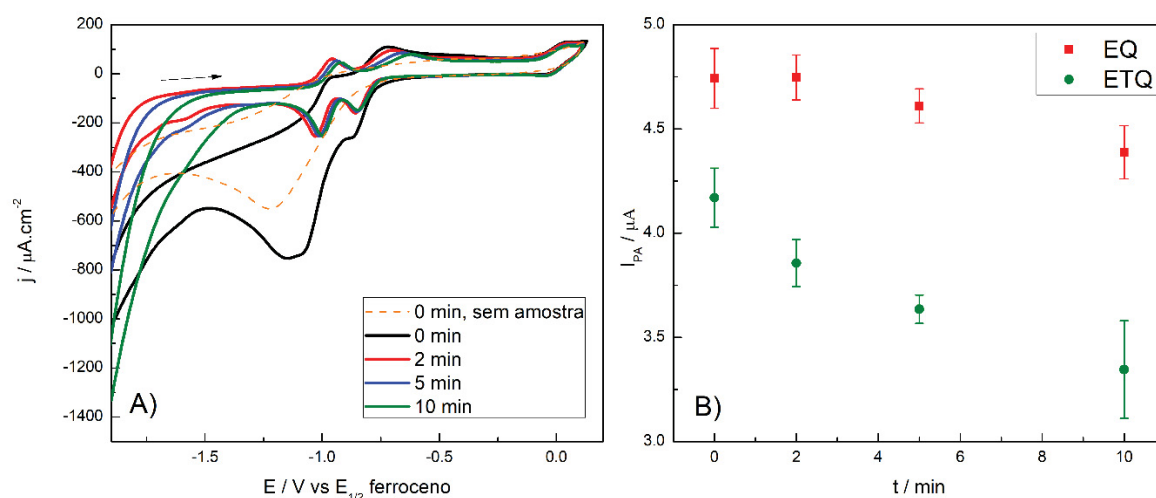
Com o intuito de manter a corrente gerada pela EQ no nível mais alto possível, optou-se por manter-se a proporção de 90% de etanol no eletrólito suporte.

#### 4.1.3 EFEITO DO OXIGÊNIO DISSOLVIDO

Sabe-se que o oxigênio interfere nas medições, reduzindo-se à forma de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  ao longo de uma faixa ampla de potencial catódico [29,52,55]. Este processo resulta num aumento significativo do sinal na região de potencial onde ocorre a medição, o que pode comprometer a determinação voltamétrica de diversas substâncias redutíveis eletroquimicamente. Para evitar isto, o uso de purga de  $\text{N}_2$  é comum, durante intervalos de tempo que podem chegar a 20 minutos. No entanto, a tendência é que esta interferência seja pouco relevante durante a análise no sentido anódico.

O objetivo desta etapa foi verificar qual o efeito da presença de  $\text{O}_2$  dissolvido, e o tempo necessário para que esta influência possa ser desconsiderada, visando otimizar recursos (gasto com  $\text{N}_2$ ) e reduzir o tempo de análise. Para tal, foram feitos CV em uma amostra real de processo, com o tempo de desaeração com  $\text{N}_2$  sendo variado de 0 a 10 minutos. A figura 28 mostra os CV obtidos a cada intervalo de purga de  $\text{N}_2$ , e as alturas dos picos anódicos obtidos a cada varredura foram amostrados.

FIGURA 28 – A) CV DE AMOSTRA DE ST VS E $\frac{1}{2}$  FERROCENO ( $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ) PARA TEMPOS DE DESAERAÇÃO COM N $_2$  DE 0 A 10 MINUTOS. CONCENTRAÇÕES: EQ = 0,179 mmol/L; ETQ = 0,292 mmol/L. ELETROLITO-SUPORTE NH $_3$ /NH $_4$ Cl 0,1 mol/L EM ETANOL/ÁGUA 90%v/v. B) CORRELAÇÃO ENTRE AS ALTURAS DE PICO E O TEMPO DE EXPOSIÇÃO À DESAERAÇÃO (n=3).



Dos CV da figura 28 A é possível concluir que o impacto do O $_2$  é, de fato, extremamente relevante durante a varredura catódica, sendo que 2 minutos de desaeração já são suficientes para reduzir esta influência. Já no sentido anódico da varredura, a linha de base apresenta desvio na ausência de purga de N $_2$ . No entanto, a altura dos picos de EQ e ETQ não apresentou alterações significativas que possam ser associadas à presença de oxigênio dissolvido, reiterando as vantagens de simplificação e redução dos custos do método ao manter-se a varredura no sentido anódico para a quantificação das quinonas.

Por outro lado, nota-se uma queda gradativa dos sinais ao longo do tempo (figura 28 B), em ambos sentidos da voltametria, que não aparenta ter relação com a presença de O $_2$  dissolvido, já que ela persiste mesmo após a desaeração ter sido suficiente. Tal comportamento foi investigado no item 4.1.5.

#### 4.1.4 INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO DA SUPERFÍCIE DO ELETRODO

Para investigar o efeito do tipo de tratamento de superfície do GCE na resposta analítica, três protocolos diferentes foram testados e comparados, conforme abaixo.

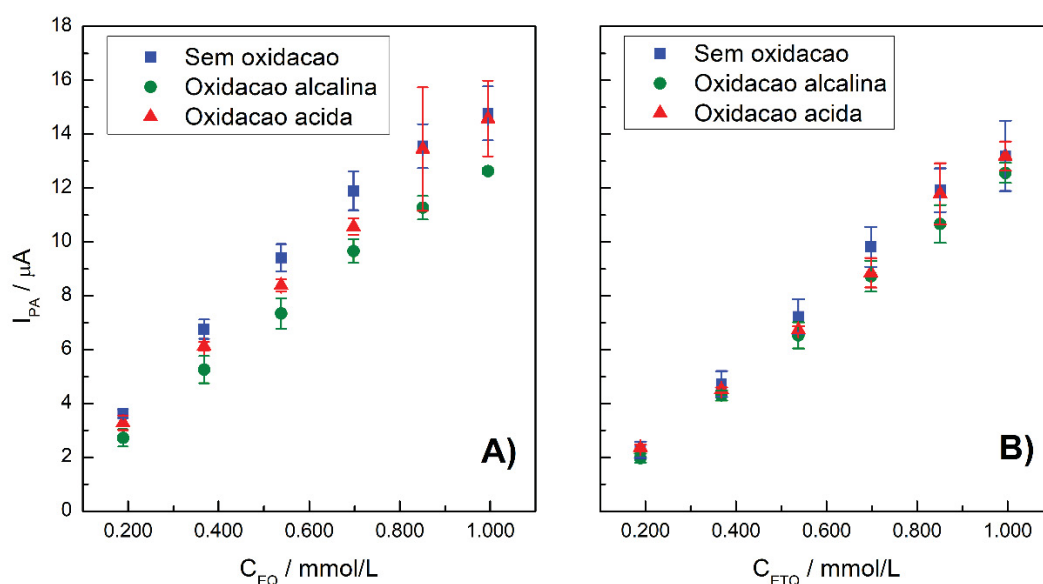
- Oxidação ácida – protocolo apresentado no quadro 1.
- Oxidação alcalina – protocolo apresentado no quadro 1, com a substituição da etapa de CV em H $_2$ SO $_4$  0,5 mol/L por cronoamperometria em solução

aquosa de KOH 0,1 mol/L a 15 mA/cm<sup>2</sup> (vs Ag/AgCl 3 mol/L em KCl) durante 180 s.

- Sem oxidação (simplificado) – protocolo apresentado no quadro 1, com a supressão da etapa de oxidação de CV em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol/L, permanecendo somente as etapas de polimento com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ultrassonicação em mistura de isopropanol e carvão ativado por 5 minutos.

O tratamento por oxidação alcalina proposto por Kiema [76] utilizando solução aquosa de NaOH 0,1 mol/L apresentou melhorias expressivas na reprodutibilidade da resposta do eletrodo de carbono vítreo para diversas sondas eletroquímicas, com a vantagem de ser muito mais rápido que a ciclagem em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, cuja duração supera 30 minutos. Já o tratamento simplificado (polimento e ultrassonicação em carvão ativado), caso não traga prejuízos à precisão do método, poderá proporcionar uma economia significativa de tempo e eliminação de uma etapa inteira do procedimento analítico, simplificando-o. As curvas relacionando a altura dos picos e a concentração analítica se encontram na figura 29.

FIGURA 29 – CURVAS ANALÍTICAS PARA AS ESPÉCIES EQ (A) E ETQ (B) OBTIDOS POR AMOSTRAGEM DOS PICOS ANÓDICOS DO CV DE MISTURAS DOS PADRÕES I E II, COM CONCENTRAÇÕES VARIANDO DE 0,200 A 1,000 mmol/L (n=3)



Observa-se que as diferenças na sensibilidade da curva em função do tratamento da superfície são irrisórias, fato já observado por Bjelica *et al* [73] em estudo da ativação da superfície do GCE em meios não aquosos. A análise das curvas também permite tirar duas conclusões que terão impacto futuro no desenvolvimento do método. Primeiramente, o tratamento por oxidação alcalina proporcionou menores desvios em relação aos outros protocolos de pré-tratamento em praticamente todas

as curvas analíticas. Além disso, pode-se observar que o método utilizando eletrodos com pré-tratamento sem oxidação apresentou desvios compatíveis com aqueles por oxidação ácida.

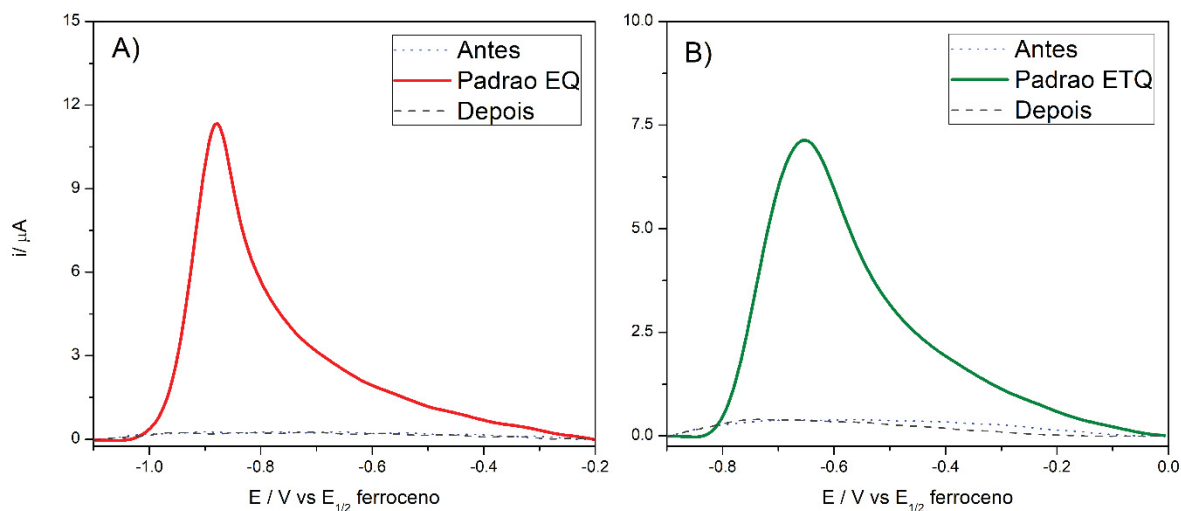
Estas observações dão subsídios para a preferência por protocolos de pré-tratamento mais simples e ágeis, poupando tempo do analista. Em decorrência disto, foi adotada a oxidação alcalina como tratamento de superfície padrão a partir deste ponto do trabalho, com uma ressalva: durante os ensaios quantitativos do método notou-se que alguns dos eletrodos utilizados apresentaram respostas erráticas após serem submetidos a limpeza com ultrassom, com o aparecimento de picos em potenciais aleatórios e aumento significativo na corrente de fundo. Tal comportamento pode ter relação com o deslocamento físico do disco de carbono vítreo devido os impactos do ultrassom no GCE ao longo do tempo de uso. Por isso, esta etapa da ativação – comum de todos os protocolos de tratamento propostos – deixou de ser utilizada, adotando-se apenas o polimento e o tratamento oxidativo alcalino como padrão, e substituindo-se o isopropanol por etanol na limpeza da superfície.

#### *4.1.5 ADSORÇÃO E ENVENENAMENTO NO GCE*

Para investigar as suspeitas de adsorção e envenenamento levantadas no item 4.1.3, foram realizados dois testes, conforme segue.

O primeiro visou verificar a presença de adsorção forte na superfície do eletrodo [91], através do monitoramento da linha de base do voltamograma após exposição da superfície do GCE aos analitos. Os voltamogramas resultantes deste teste encontram-se ilustrados nas figuras 30 A e B, onde é possível verificar a ausência de processos adsorptivos significativos, tanto para a EQ quanto para a ETQ. Este resultado está em consonância com o já observado por Shi et al [60], que apontou que alguns solventes não-aquosos polares são capazes de dessorver quinonas da superfície de GCE pré-tratados.

FIGURA 30 – LSV VS  $E_{1/2}$  FERROCENO ( $v = 50\text{mV.s}^{-1}$ ), COM CORREÇÃO DE LINHA DE BASE MÉDIA MÓVEL (JANELA = 2 PONTOS), ANTES E APÓS ANÁLISE DE PADRÕES DE: A) EQ = 0,480 mmol/L; B) ETQ 0,470 mmol/L. ELETRÓLITO-SUPORTE  $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$  0,1 mol/L EM ETANOL/ÁGUA 90%v/v.



O segundo teste teve o objetivo de analisar o comportamento dos voltamogramas da amostra em função do tempo de análise, em termos de intensidade do sinal e características dos picos. Uma amostra real de processo foi analisada repetidamente durante intervalos de 1 minuto, sem tratamento ou limpeza da superfície entre ciclos, perfazendo um tempo total de exposição do eletrodo de 20 minutos. Os voltamogramas dos ciclos ímpares obtidos, bem como os valores das alturas de pico e potenciais de meia-onda a cada varredura podem ser visualizadas nas figuras 31 e 32, respectivamente.

FIGURA 31 – LSV VS  $E_{1/2}$  FERROCENO ( $v = 50\text{mV.s}^{-1}$ ), COM CORREÇÃO DE LINHA DE BASE MÉDIA MÓVEL (JANELA = 2 PONTOS) DE AMOSTRA DE PROCESSO, ANALISADA EM INTERVALOS DE TEMPO DE 2 A 20 MINUTOS: CONCENTRAÇÕES EQ = 0,179 mmol/L; ETQ = 0,292 mmol/L. ELETRÓLITO-SUPORTE  $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$  0,1 mol/L EM ETANOL/ÁGUA 90%v/v.

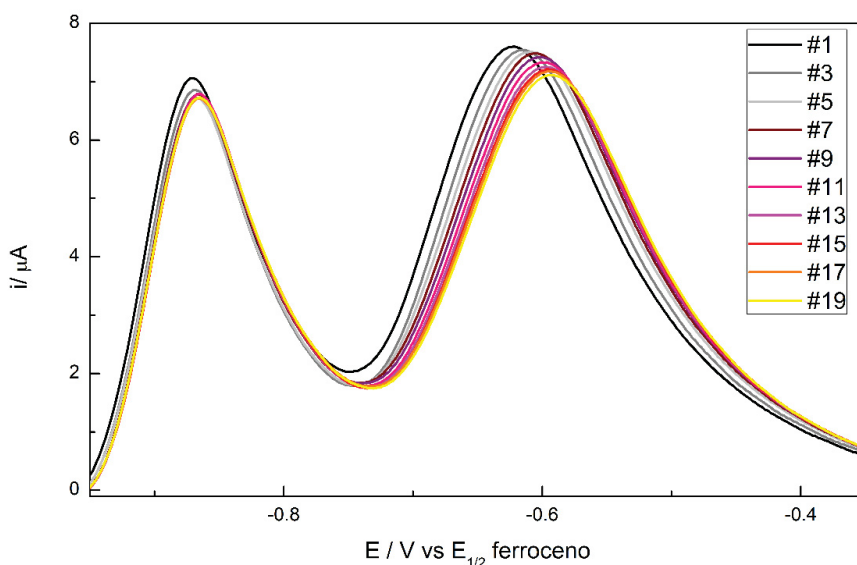
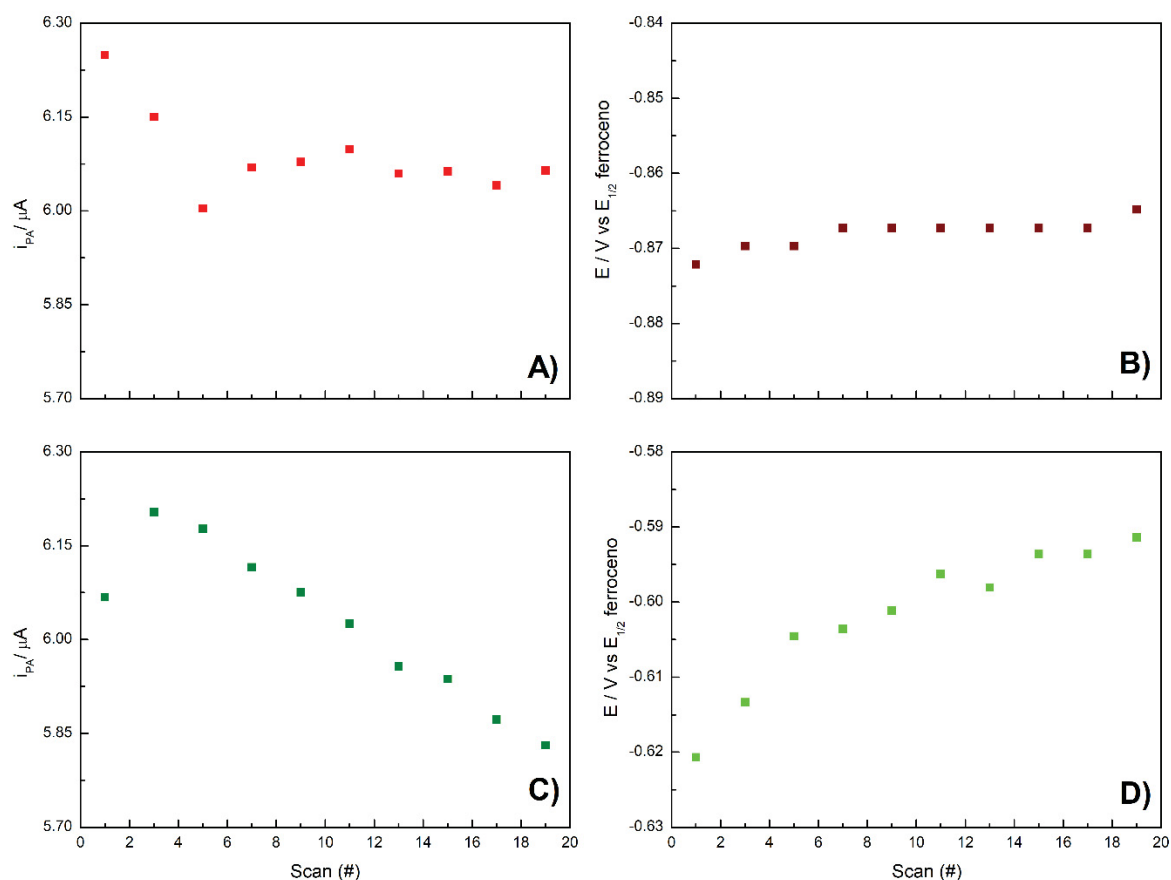


FIGURA 32 – CORRELAÇÃO OBTIDA ENTRE OS PICOS DA FIGURA FIGURA 31 PARA A CORRENTE DE PICO E POTENCIAL DE MEIA-ONDA DA EQ (A, B) E DA ETQ (C, D), RESPECTIVAMENTE.



Para a EQ, as mudanças nas características dos picos em função do tempo de exposição são pouco relevantes, tanto no deslocamento (figura 32 B) quanto na altura picos (figura 32 A), com diferenças entre os potenciais inicial e final de cerca de 10 mV, e ausência de queda gradativa do sinal. Já para a ETQ, o deslocamento dos picos em direção a potenciais menos negativos é levemente maior – aproximadamente 30 mV entre os potenciais inicial e final (figura 32 D) – e a queda gradativa do sinal ao longo do tempo é mais perceptível (figura 32 C). Isso demonstra que este analito em particular possui maior interação com o GCE, sendo mais sensível ao estado da superfície do eletrodo em relação à EQ. Todavia, a queda do sinal representou apenas 6% em relação à altura máxima de pico obtida, considerando o tempo de exposição (20 minutos), tipo de tratamento (oxidação alcalina) e faixa de concentração (próximo a 0,300 mmol/L) adotados. Logo, mantendo-se estes parâmetros aplicados ao método, a renovação ou limpeza da superfície do GCE após cada leitura se torna praticamente desnecessária, o que torna a análise mais rápida.

#### 4.1.6 RESUMO DAS CONDIÇÕES OTIMIZADAS

O quadro 2 abaixo resume as condições investigadas e adotadas para a determinação das figuras de mérito do método.

QUADRO 2 – CONDIÇÕES OTIMIZADAS PARA O MÉTODO DE ANÁLISE

Parâmetro	Configuração
Tipo de perturbação	Voltametria de varredura linear (LSV)
Sentido da varredura	Anódico
Velocidade de varredura	50 mv.s <sup>-1</sup>
Intervalo de potencial	-1,20 a + 0,2 V em relação ao par ferroceno/ferrocênio
Eletrodo de trabalho	Carbono vítreo
Eletrodo de referência	Ag/AgCl em LiCl 1,0 mol/L em etanol
Referência de potencial	Ferroceno 0,01 mol/L em etanol
Eletrólito suporte	NH <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> Cl 0,1 mol
Solvente	Etanol 90% em H <sub>2</sub> O
pH equivalente	8,38
Pré-tratamento (a cada curva ou nova amostra)	Polimento com Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , limpeza com H <sub>2</sub> O e etanol, cronoamperometria em solução aquosa de KOH 0,1 mol/L a 15 mA/cm <sup>2</sup> (vs Ag/AgCl 3 mol/L em KCl) durante 180 s
Purga de N <sub>2</sub>	Não utilizado

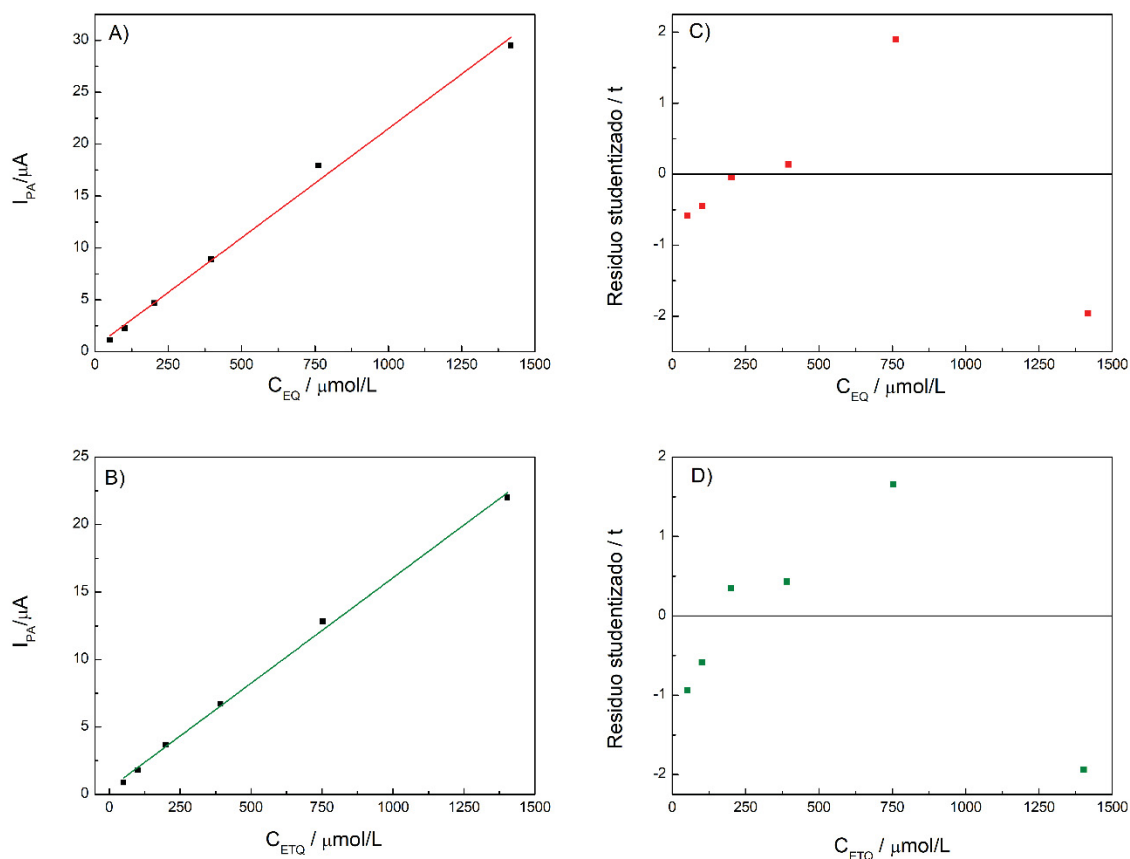
## 4.2 DETERMINAÇÃO DAS FIGURAS DE MÉRITO

### 4.2.1 LINEARIDADE, FAIXA LINEAR DE TRABALHO E SENSIBILIDADE

Inicialmente, uma curva analítica foi preparada utilizando concentrações analíticas de 50 a 1500 µmol/L, para estimar a faixa linear de trabalho. As curvas obtidas encontram-se na figura 33 abaixo.



FIGURA 33 – CURVAS ANALÍTICAS PARA A EQ (A) E ETQ (B), FAIXA DE 50 A 1500  $\mu\text{mol/L}$ ,  $n=1$ .  
GRÁFICO DE RESÍDUOS STUDENTIZADOS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO PARA AS  
CURVAS DE EQ (C) E ETQ (D)



O coeficiente de determinação  $R^2$  é um parâmetro importante para avaliar a linearidade de um método, sendo que foram obtidos os valores de 0,99395 e 0,99729 para as curvas analíticas da EQ e da ETQ, respectivamente. Contudo, este não deve ser o único parâmetro a ser verificado, pois mesmo curvas com valores altos podem apresentar desvios significativos da linearidade [92]. Neste sentido, a análise dos resíduos “Studentizados” – ou seja, os resíduos obtidos para cada ponto se eles não fossem parte da curva – são uma ferramenta efetiva para observar pontos de influência (*leverage*), valores aberrantes (*outliers*) ou desvios da linearidade em pontos extremos [93]. Convenciona-se que, caso algum valor apresente-se com valor de  $t$  fora da faixa de  $\pm 1,96$ , o modelo linear para a faixa de concentração aplicada não é válido. Para ambos os analitos, observa-se claramente nas figuras 33 C e D que o ponto correspondente à concentração mais alta da curva possui valores muito próximos de 1,96. Isto significa que o modelo linear se ajusta melhor ao se remover estes pontos. Para confirmar esta hipótese, o teste foi repetido, em triplicata e condições de precisão intermediária (sensores diferentes) [88,89], em uma faixa intermediária de concentração (de 100 a 1000  $\mu\text{mol/L}$ ). Os LSV para cada analito se

encontram na figura 34, e as curvas e resíduos “Studentizados” para cada analito encontram-se na figura 35.

FIGURA 34 – LSV VS  $E_{1/2}$  FERROCENO ( $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ) DA EQ (A) E ETQ (B). ELETRÓLITO-SUPORTE  $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$  0,1 mol/L EM ETANOL/ÁGUA 90%v/v. FAIXA DE CONCENTRAÇÃO ANALÍTICA DE 100 A 1000  $\mu\text{mol/L}$

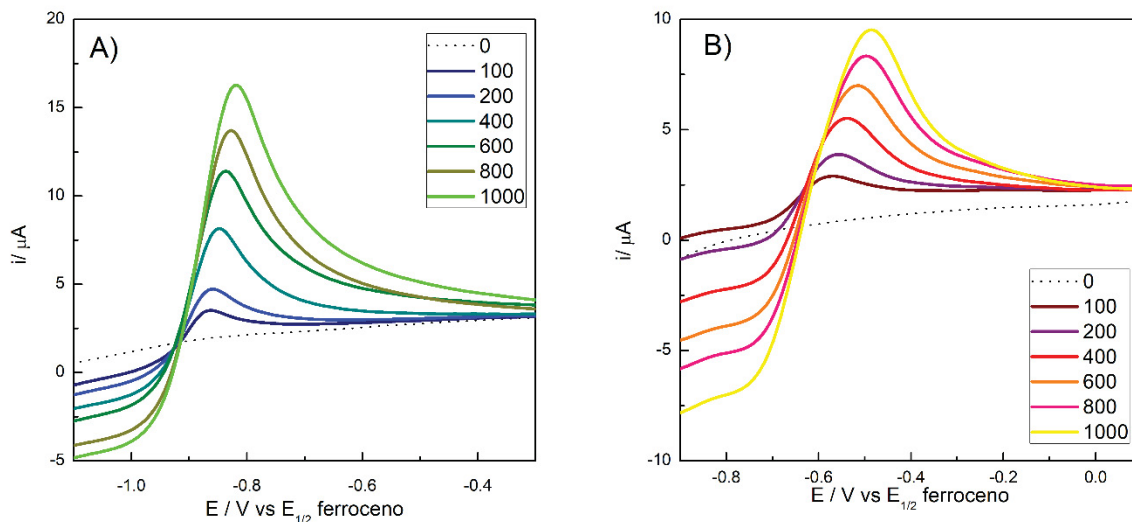
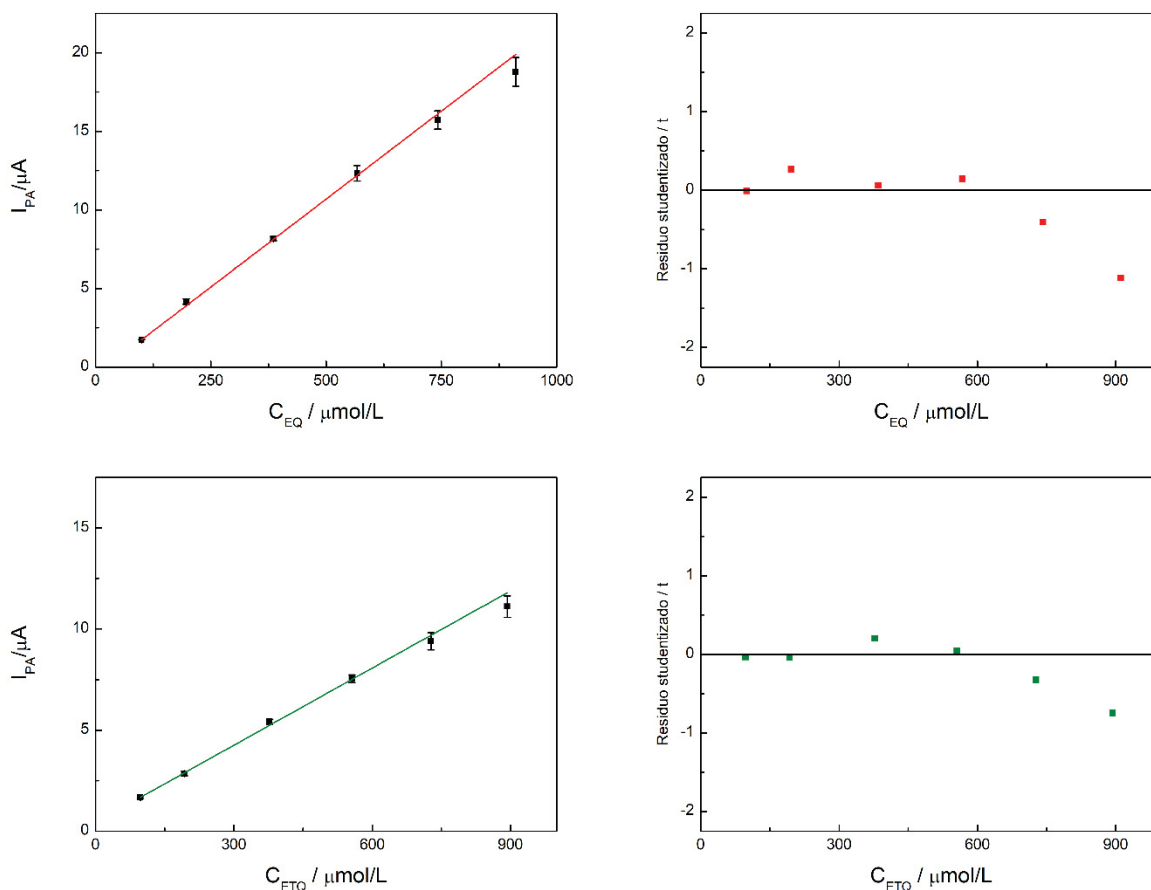


FIGURA 35 – CURVAS ANALÍTICAS PARA A EQ (A) E ETQ (B), FAIXA DE 100 A 1000  $\mu\text{mol/L}$ ,  $n=3$ . GRÁFICO DE RESÍDUOS STUDENTIZADOS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO PARA AS CURVAS DE EQ (C) E ETQ (D)



Conforme o esperado, o coeficiente de correlação também apresentou valores acima de 0,99, e os resíduos “Studentizados” apresentaram-se dentro dos limites convencionados para a faixa linear especificada. Com isso, estabeleceu-se a faixa linear de trabalho para a EQ e a ETQ como sendo o intervalo de 100 a 1000  $\mu\text{mol/L}$ . Os coeficientes  $R^2$  e a sensibilidade ( $b$ ) de cada curva encontram-se na tabela abaixo.

TABELA 4 – DADOS OBTIDOS DA CURVA DE CALIBRAÇÃO ( $n=3$ ) DA DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE EQ E ETQ. LSV VS  $\text{E}^{1/2}$  FERROCENO ( $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ). ELETRÓLITO-SUPOORTE  $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$  0,1 mol/L EM ETANOL/ÁGUA 90%v/v. FAIXA DE CONCENTRAÇÃO ANALÍTICA DE 100 A 1000  $\mu\text{mol/L}$

$y (\mu\text{A}) = ax + b$			
Analito	$a$ ( $\mu\text{A}$ )	$b$ ( $\mu\text{A.L.}\mu\text{mol}^{-1}$ )	$R^2$
EQ	-0,503	0,0221	0,9988
ETQ	0,429	0,0127	0,9975

A homocedasticidade na faixa linear de trabalho foi testada nos pontos 200, 400, 600, 800 e 1000  $\mu\text{mol/L}$ , utilizando o teste de Bartlett [94,95] de homogeneidade de variâncias. Os cálculos encontram-se descritos abaixo, onde  $s_i^2$  é a variância em cada ponto,  $N$  é o total de medições (15),  $k$  é o número de pontos (5) e  $N_i$  é o número de replicatas de cada ponto (3).

$$T = \frac{(N-k)\ln s_p^2 - \sum_{i=1}^k (N_i-1)\ln s_i^2}{1 + \left(\frac{1}{3(k-1)}\right)\left(\left(\sum_{i=1}^k \frac{1}{N_i-1}\right) - 1/(N-k)\right)} \quad (3)$$

$$s_p^2 = \frac{\sum_{i=1}^k (N_i-1)s_i^2}{(N-k)} \quad (4)$$

Os valores de  $T$  obtidos para EQ e para a ETQ foram 7,61 e 5,78, respectivamente. Comparando com o valor tabelado de  $\chi^2$  para 95% de confiança e  $k-1$  graus de liberdade (9,49), aceita-se a hipótese de homocedasticidade para o intervalo da curva analítica, ou seja, as variâncias dos pontos ao longo da curva analítica são estatisticamente equivalentes.

#### 4.2.2 LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO

A determinação dos LD e LQ foi feita em 2 etapas. Inicialmente, foram feitas varreduras em um branco com eletrólito suporte, e o desvio padrão do ruído para um dado intervalo de potencial, utilizando as inclinações da reta calculadas durante a

avaliação de linearidade/sensibilidade [89,96]. As equações 5 e 6 representam os cálculos utilizados, onde  $s_y$  é o desvio padrão da resposta em  $\mu\text{A}$ , e  $b$  é a sensibilidade em  $\mu\text{A.L.mmol}^{-1}$ .

$$LD = 3,3s_y b^{-1} \quad (5)$$

$$LD = 10s_y b^{-1} \quad (6)$$

Primeiramente, foi calculado o desvio padrão do sinal obtido para um branco, considerando um intervalo  $\Delta E$  de 0,30V ( $n = 60$ ). A tabela 5 abaixo apresenta os resultados obtidos para a leitura do branco.

TABELA 5 – CÁLCULO DOS LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO PARA A DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE EQ E ETQ NO BRANCO. LSV VS  $E^{1/2}$  FERROCENO ( $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ). ELETRÓLITO-SUPORTE  $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$  0,1 mol/L EM ETANOL/ÁGUA 90%v/v.  $n=60$ .

Analito	Intervalo (V)	$s_y$ ( $\mu\text{A}$ )	$b$ ( $\mu\text{A.L.}\mu\text{mol}^{-1}$ )	LD ( $\mu\text{mol/L}$ )	LQ ( $\mu\text{mol/L}$ )
EQ	-1,05 a -0,70	0,118	0,01399	12,8	38,9
ETQ	-0,65 a -0,20	0,080	0,01468	19,8	60,0

Na sequência, padrões com concentrações próximas ao LD estimado na tabela foram analisados, e novos limites foram calculados, utilizando-se os parâmetros calculados na tabela 5 para a curva analítica, e o desvio-padrão da altura dos picos obtidos para os padrões. Os resultados obtidos encontram-se resumidos na tabela 6.

TABELA 6 – CÁLCULO DOS LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO PARA A DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE EQ E ETQ. CONCENTRAÇÕES: EQ = 20,1  $\mu\text{mol/L}$  E ETQ = 29,4  $\mu\text{mol/L}$ . LSV VS  $E^{1/2}$  FERROCENO ( $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ). ELETRÓLITO-SUPORTE  $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$  0,1 mol/L EM ETANOL/ÁGUA 90%v/v.  $n=7$

Analito	Concentração analítica ( $\mu\text{mol/L}$ )	Concentração calculada ( $\mu\text{mol/L}$ )	LD ( $\mu\text{mol/L}$ )	LQ ( $\mu\text{mol/L}$ )
EQ	20,1	44,1	5,7	17,3
ETQ	29,4	-28,5	12,7	38,5

Observa-se que os limites são mais baixos quando se utiliza o método da repetição do padrão. Estes também são mais representativos para o método, uma vez que a presença dos picos foi perceptível e reproduzível durante todas as varreduras, não sendo sobreposto pelo ruído instrumental. Contudo, convém salientar que estes LQ estão fora da faixa linear de trabalho determinada para o método em questão, evidenciado pelo alto desvio em relação ao valor real.

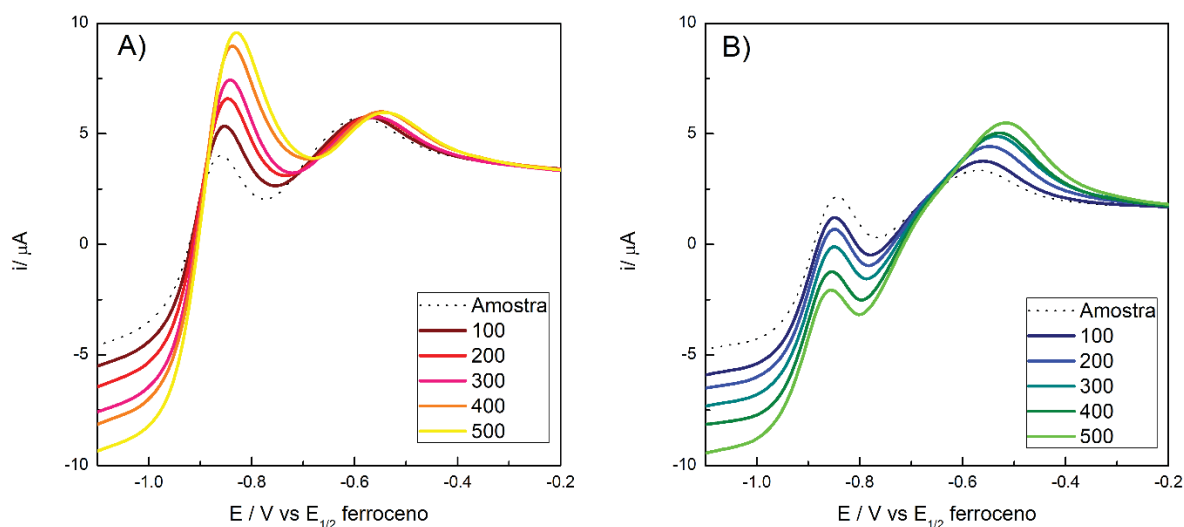
### 4.2.3 SELETIVIDADE

A seletividade do método foi avaliada de duas formas distintas [89], a saber:

- Adição de padrão – Avaliação do efeito da matriz mediante a comparação das inclinações das retas com e sem adição de padrão.
- Interferentes – Avaliação do efeito do  $\text{H}_2\text{O}_2$  não removido da amostra na medição.

O primeiro teste foi feito comparando-se uma curva utilizando padrões dissolvidos em um branco, com a adição feita sobre a amostra. Utilizando-se uma alíquota correspondente a uma concentração entre 150 e 350  $\mu\text{mol/L}$  de EQ e ETQ na célula, adicionando-se 5 alíquotas sequenciais dos padrões, correspondentes a 100  $\mu\text{mol/L}$  por ponto da curva. Desta forma, os 6 pontos da curva ficaram dentro da faixa linear de trabalho estabelecida na etapa anterior. Os voltamogramas lineares para a EQ e ETQ encontram-se ilustrados nas figuras 36 A e B.

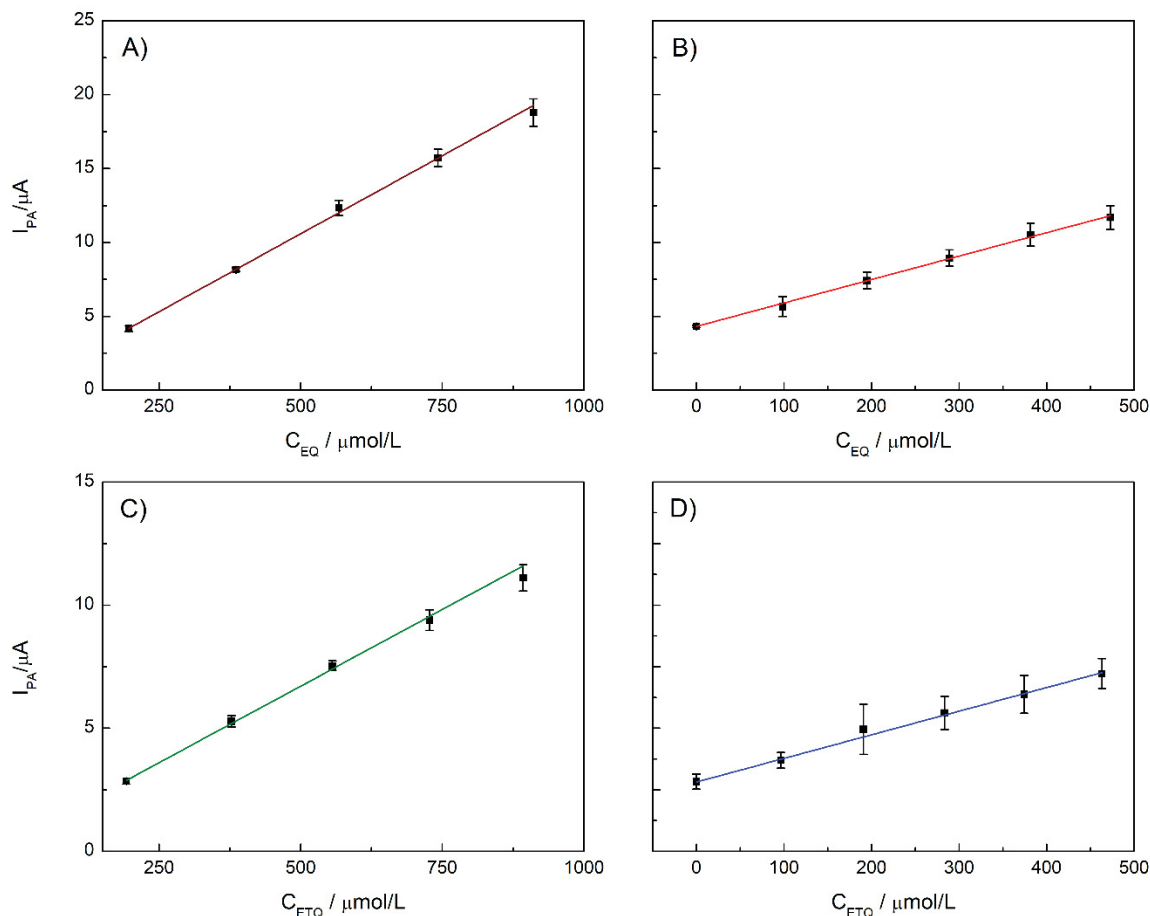
FIGURA 36 – LSV VS  $E_{1/2}$  FERROCENO ( $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ) DE AMOSTRA DE PROCESSO, COM ADIÇÃO DE PADRÃO DE 0 A 500  $\mu\text{mol/L}$  PARA A EQ (A) E ETQ (B). ELETRÓLITO-SUPORTE  $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$  0,1 mol/L EM ETANOL/ÁGUA 90%v/v.



A figura 37 apresenta uma comparação entre as curvas obtidas pela adição de padrão sem a matriz (A e C) e com a matriz de amostra (B e D). As curvas foram obtidas em triplicata, em regime de precisão intermediária (diferentes sensores) [88]. Nestas condições, é nítida a diferença de precisão não só entre os pontos de uma mesma curva, mas também entre as curvas do mesmo analito (com e sem matriz da amostra). Entretanto, conforme já demonstrado anteriormente, em condições de

repetibilidade, a precisão da curva com adição de padrão é semelhante à obtida para os padrões sem a matriz de amostra.

FIGURA 37 – CURVAS ANALÍTICAS PARA A EQ (A E C) E ETQ (B E D),  $n=3$ , OBTIDAS POR ADIÇÃO DE PADRÃO NO BRANCO (A E C) E NA AMOSTRA (B E D)



Para verificar a hipótese de que as diferenças nas inclinações das curvas são significativas – confirmando, assim, que o efeito da matriz é relevante – foi feito um teste t-Student [97,98]. O valor de  $t_{calc}$  é obtido pelas equações 7, 8 e 9 e comparado com o valor de  $t$  crítico, para um nível de confiança de 95%, onde  $b_1$  e  $b_2$  são as inclinações das curvas sem matriz (1) e com matriz de amostra (2),  $s_{y/x}$  são os erros-padrão da inclinação, e  $n_1$  e  $n_2$  são os números de pontos da curva.

$$t_{calc} = \frac{(b_1 - b_2)}{\sqrt{s^2_{x/y, agrupado} \left( \frac{1}{\sum (x_{i,1} - \bar{x}_1)^2} + \frac{1}{\sum (x_{i,2} - \bar{x}_2)^2} \right)}} \quad (7)$$

$$s^2_{x/y, agrupado} = \frac{(n_1 - 2)s^2_{x/y, 1} + (n_2 - 2)s^2_{x/y, 2}}{n_1 + n_2 - 4} \quad (8)$$

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum(\hat{y}_i - \bar{y})^2}{n-2}} \quad (9)$$

Os resultados obtidos encontram-se sumarizados na tabela 8 abaixo. Como pode ser verificado, os valores de  $t_{\text{calc}}$  excedem os valores críticos, o que significa que as inclinações das retas com e sem a matriz da amostra são estatisticamente distintas. Assim, conclui-se que há baixa recuperação e interferência significativa da matriz no método [89,99], que refletirá diretamente na maneira como a análise será realizada.

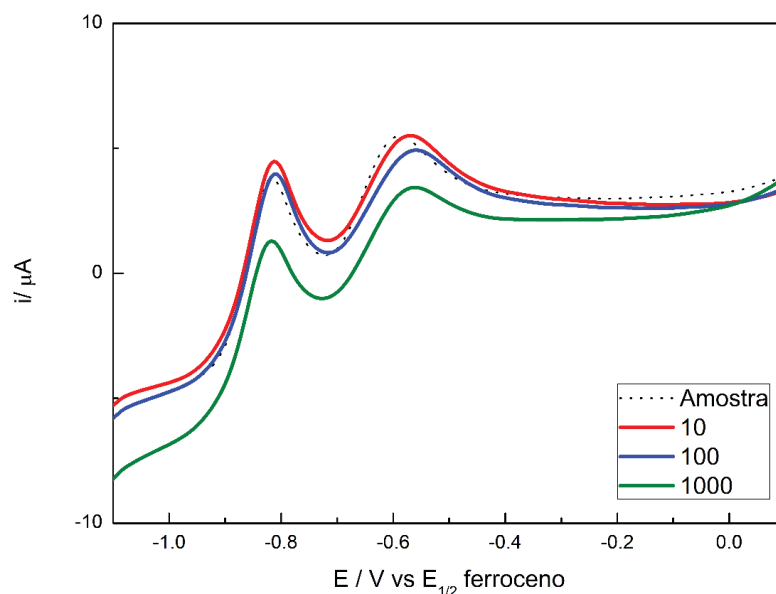
TABELA 7 – DADOS ESTATÍSTICOS OBTIDOS PELO COMPARATIVO DAS CURVAS DA FIGURA 37.

Parâmetro	EQ	ETQ
$b_1$	0,0211	0,0125
$b_2$	0,0159	0,0100
$n_1$	5	5
$n_2$	6	6
$s_{y/x,1}$	0,339	0,314
$s_{y/x,2}$	0,145	0,163
$t_{\text{exp}}$	6,23	3,03
$t_{\text{crít, 95\%}}$	2,35	

\* Graus de liberdade =  $n_1 + n_2 - 4$

A presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na amostra, embora seja praticamente inexistente no ponto de retirada da amostra no processo, foi avaliada em concentrações que variaram de 10 (cerca de 10 vezes menos que a concentração de EQ/ETQ na amostra) até 1000  $\mu\text{mol/L}$  (10 vezes mais). Os voltamogramas obtidos são mostrados na figura 38.

FIGURA 38 – LSV VS  $E_{1/2}$  FERROCENO ( $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ) DE AMOSTRA DE PROCESSO, COM ADIÇÃO DE  $\text{H}_2\text{O}_2$  DE 10, 100 E 1000  $\mu\text{mol/L}$ . CONCENTRAÇÃO APROXIMADA DE EQ E ETQ DE 100  $\mu\text{mol/L}$ . ELETROLITO-SUPORTE  $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$  0,1 mol/L EM ETANOL/ÁGUA 90%v/v.



Pode-se observar que o efeito do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> só começa a ser percebido em concentrações 10 vezes maiores que a concentração de EQ/ETQ. Ainda assim, o efeito principal é a mudança na linha de base do voltamograma, não sendo expressivo o efeito na altura dos picos.

#### 4.2.4 RECUPERAÇÃO, TENDÊNCIA E PRECISÃO

A recuperação é determinada através de amostras fortificadas com padrão, em concentrações variadas, e é calculada em acordo com a equação 10 a seguir.

$$\text{Recuperação \%} = \frac{(C_1 - C_2)}{C_3} \times 100 \quad (10)$$

Os níveis de recuperação julgados aceitáveis estão normalmente atrelados ao nível de concentração que está sendo medido. Por exemplo, para os níveis de concentração na faixa de entre 10 e 100 ppm (mg/L), considera-se aceitável uma recuperação analítica entre 80 a 90% [89].

Nesta etapa e durante a avaliação da precisão, dadas as características dos sinais relativos à ETQ, utilizou-se a amostragem de áreas ao invés de picos para este analito. Foi feita, então, a determinação da recuperação para 3 níveis de adição de padrão, correspondentes a 10, 20 e 40% da concentração esperada para o analito na amostra, e a média dos resultados obtidos foi de 85,52% para a EQ, e de 65,13% para a ETQ. Isso demonstra novamente a forte influência da matriz nos analitos, sendo que ao comparar-se com os níveis de recuperação considerados aceitáveis, somente a recuperação da EQ está acima do mínimo. Tendo isso em vista, a partir deste ponto passou-se a utilizar maiores diluições da amostra (50 vezes) dentro dos limites de quantificação, e maiores adições de padrão proporcionalmente em relação à alíquota de amostra adicionada.

A exatidão do método foi verificada pela análise de amostras de processo, cujos valores de EQ e ETQ foram determinados pelo método de referência. Os resultados pareados foram tabulados, e a partir deles o valor de t-Student crítico foi calculado, conforme a equação 11 [90,94], onde  $\bar{d}$  é a média das diferenças entre os resultados do método voltamétrico e  $d_{LC}$ ,  $S_d$  é o desvio-padrão das diferenças, e  $n$  é o número de pares de resultados.



$$t_{calc} = \frac{d\sqrt{n}}{s_d} \quad (11)$$

TABELA 3 – DADOS ESTATÍSTICOS OBTIDOS DURANTE TESTE t-STUDENT PAREADO PARA AMOSTRAS DE ST

Parâmetro	EQ	ETQ
n	9	9
t <sub>calc</sub>	1,26	9,38
t <sub>crít, 95%*</sub>	2,31	

\* Graus de liberdade = n-1

Como os valores de t<sub>calc</sub> (tabela 7) são menores que o valor crítico para um nível de confiança de 95%, aceita-se a hipótese de que as médias dos resultados do método voltamétrico são equivalentes às do LC, não havendo tendências significativas para a EQ. No entanto, para a quantificação da ETQ o método proposto apresenta tendências significativas de resultados menores que método de referência.

Finalmente, para a determinação da precisão do método, uma amostra sintética foi preparada misturando-se os padrões da tabela 2 em concentrações próximas às esperadas para o processo. Amostras de processo foram também preparadas diluindo-se uma alíquota em etanol 90% em balão volumétrico, na proporção 1:50 v/v. Os coeficientes de variação (RSD) obtidos para a amostra sintética e para amostras de processo foi calculado em condições de repetibilidade, e se encontram na tabela 8 abaixo.

TABELA 8 – COEFICIENTES DE VARIAÇÃO PARA AMOSTRA SINTÉTICA E AMOSTRAS TÍPICAS DE PROCESSO

Analito	Parâmetro	Amostras			
		Sintética <sup>[1]</sup>	#1 <sup>[2]</sup>	#2 <sup>[2]</sup>	#3 <sup>[2]</sup>
EQ	Amostragem do pico	Altura (µA)			
	Concentração (µmol/L) <sup>[3]</sup>	582	554	545	575
	RSD (%)	1,48	2,78	6,81	6,93
ETQ	Amostragem do pico	Área			
	Concentração (µmol/L) <sup>[3]</sup>	437	442	441	435
	RSD (%)	9,66	8,74	14,36	13,78

<sup>[1]</sup> n =5; <sup>[2]</sup> n = 3; <sup>[3]</sup> considerando a adição de padrão

Os RSD do método de LC [23] reportados para uma amostra típica de processo são de 0,98% para a EQ e 1,31% para a ETQ. Logo, as precisões obtidas para o método voltamétrico são consideravelmente inferiores – especialmente para a ETQ. Entretanto, levando-se em conta critérios de desempenho sugeridos em função do nível de concentração adotado [89], a determinação da EQ atende ao esperado para para o método (entre 5,3 e 7,3% RSD).

#### 4.2.5 RESUMO DAS FIGURAS DE MÉRITO

O quadro 3 abaixo resume as as figuras de mérito do método determinadas neste trabalho.

QUADRO 3 – RESUMO DAS FIGURAS DE MÉRITO DO MÉTODO VOLTAMÉTRICO

Parâmetro	EQ	ETQ
Amostragem	Pico	Área
Método	Adição de padrão	Adição de padrão
Faixa de trabalho	17,3 – 1.500 $\mu\text{mol/L}$	38,5 – 1.500 $\mu\text{mol/L}$
Faixa linear de trabalho	100 – 1.000 $\mu\text{mol/L}$	100 – 1.000 $\mu\text{mol/L}$
LD	5,7 $\mu\text{mol/L}$	12,7 $\mu\text{mol/L}$
LQ	17,3 $\mu\text{mol/L}$	38,5 $\mu\text{mol/L}$
Distribuição dos erros	Homocedástico	Homocedástico
Seletividade (efeito matriz)	Relevante	Relevante
Recuperação média	85,52%	65,13%
Exatidão (tendência)	Não	Sim (resultados menores)
Precisão (RSD) - Padrão	1,42%	9,66%
Precisão (RSD) – Amostra #2	6,81%	14,36%

### 4.3 OUTRAS CONSIDERAÇÕES RELATIVAS AO MÉTODO

#### 4.3.1 TEMPO DE ANÁLISE E CUSTOS

O tempo total de análise, considerando o procedimento de adição de padrão, com o polimento e tratamento da superfície de eletrodo a cada determinação, utilizando-se uma velocidade de varredura maior ( $100 \text{ mV.s}^{-1}$ ) é de aproximadamente 30 minutos. Isso significa uma redução de 4 vezes na duração de um ensaio por LC, sem contar o tempo necessário para evaporação do solvente da amostra [23], uma etapa inexistente no método eletroanalítico.

No que diz respeito aos custos, outra redução significativa é alcançada, uma vez que todo o aparato utilizado no método eletroanalítico tem um custo de aquisição estimado, no mínimo, 3 vezes inferior a qualquer sistema cromatográfico [42–44] .

#### 4.3.2 ASPECTOS RELATIVOS A QUÍMICA VERDE

Com o intuito de avaliar o método proposto quanto às questões de saúde, meio-ambiente e segurança ocupacional, foi feita uma análise à luz da metodologia proposta por Galuszca et al [100], que propõe o estabelecimento de uma eco-escala

para os métodos analíticos. Tal escala consiste no cálculo de penalidades, em função da periculosidade e impacto ambiental do reagente (pictogramas de perigo), volume de insumos utilizado e resíduos gerados, e no consumo energético dos instrumentos utilizados.

As penalidades para os métodos voltamétrico e por LC foram calculadas, e os resultados são mostrados nas tabelas 9 e 10.

TABELA 9 – CÁLCULO DO ECO-SCORE PARA DETERMINAÇÃO DE EQ E ETQ EM AMOSTRAS DE PROCESSO DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> POR VOLTAMETRIA

Reagentes*			
Descrição	Quantidade	Penalidade	Referência
EQ	< 10 g	3	[3]
Acetato de cicloexila (Sextate®)	< 10 mL	1	[3]
Solvesso 150®	< 10 mL	6	[4]
Hidróxido de potássio	< 10 g	4	[2]
Oxido de alumínio	< 10 g	2	[2]
Ferroceno	< 10 g	6	[2]
Etanol	> 10 mL	8	[2]
Hidróxido de amônio	< 10 mL	6	[3]
Cloreto de amônio	< 10 g	1	[3]
Instrumentos			
Potenciostato	< 0,1 kWh	0	
Ultrassom	< 0,1 kWh	0	
Emissão de vapores e gases		3	
Resíduo sem tratamento	> 10 mL	8	
<b>TOTAL</b>		48	
<b>ECO-SCORE</b>		52	

\* Reagentes utilizados na oxidação e remoção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> da amostra não foram considerados em ambos os métodos

Fontes:

[1] <http://www.praxair.com.br/resource-library/safety-data-sheets> (2019)

[2] <http://www.merckmillipore.com> (2019)

[3] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>

[4] <https://www.msds.exxonmobil.com>

TABELA 10 – CÁLCULO DO ECO-SCORE PARA DETERMINAÇÃO DE EQ E ETQ EM AMOSTRAS DE PROCESSO DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> POR LC

Reagentes			
Descrição	Quantidade	Penalidade	Referência
EQ	< 10 g	3	[3]
Acetato de cicloexila (Sextate®)	< 10 mL	1	[3]
Solvesso 150®	< 10 mL	6	[4]
Acetona	< 10 mL	4	[4]
Acetofenona	< 10 mL	1	[2]
Metanol	> 10 mL	12	[2]
Acetonitrila	> 10 mL	8	[2]
Acetona	< 10 mL	4	[3]
Instrumentos			
LC	< 0,1 kWh	1	
Estufa a vácuo	< 0,1 kWh	1	
Emissão de vapores e gases		3	
Resíduo sem tratamento	> 10 mL	8	
<b>TOTAL</b>		48	
<b>ECO-SCORE</b>		52	

\* Reagentes utilizados na oxidação e remoção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> da amostra não foram considerados em ambos os métodos

Fontes:

[1] <http://www.praxair.com.br/resource-library/safety-data-sheets> (2019)

[2] <http://www.merckmillipore.com> (2019)

[3] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>

[4] <https://www.msds.exxonmobil.com>

Observa-se que os métodos possuem o mesmo impacto na eco-escala, embora se esperasse um valor maior, dados os benefícios normalmente trazidos pelos métodos eletroanalíticos [49]. Isso deveu-se basicamente ao maior número de reagentes utilizados no método voltamétrico, indiferente à baixa quantidade utilizada de cada um, já que substâncias como o ferroceno e o hidróxido de amônio possuem alto peso dentro da escala, mesmo sendo utilizados microgramas/microlitros em cada análise. Outro fato relevante é a magnitude do resíduo gerado, que embora seja notadamente menor no método eletroquímico, está dentro da escala arbitrada (acima de 10 mL), de modo que o impacto é o mesmo para os dois métodos.

Todavia, diferentemente do LC, algumas características dos métodos voltamétricos já discutidas anteriormente abrem perspectivas para tornar o método proposto significativamente mais “verde”, fazendo-se, por exemplo, as seguintes alterações:

- Eliminação da referência de ferroceno (-6 pontos) – Diferentemente de outros padrões internos, o ferroceno – um reagente de alto impacto na eco-escala – serviu apenas para definir os potenciais de oxidação e redução dos analitos, não sendo usado para fins quantitativos. Em situações práticas, a posição precisa dos picos não é determinante, e o emprego deste reagente deixa de ser necessário.
- Redução do volume de eletrólito suporte (-6 pontos) – Dependendo do arranjo, é possível trabalhar com células voltamétricas tão pequenas quanto 5 mL e até menores, o que reduz significativamente tanto o volume de eletrólito-suporte utilizado (-4 pontos) quanto de resíduo gerado (-2 pontos).
- Mudanças no tratamento de superfície (-4 pontos) – já foi verificado no item 4.1.4 que, embora uma melhor reprodutibilidade tenha sido obtida utilizando o tratamento por oxidação alcalina, é possível simplificar o procedimento, abolindo esta etapa. Isso permite a eliminação de mais um reagente, além de contribuir para diminuir a geração de resíduos.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO

Os resultados apresentados neste trabalho confirmam a viabilidade técnica de quantificação de quinonas ativas utilizando método eletroanalítico simples, rápido e barato, com materiais, sensores e reagentes de fácil obtenção e uso comum em laboratório.

O desempenho do método para a EQ atende aos critérios de desempenho precisão e exatidão sugeridos pela literatura, e não apresenta tendências em relação ao método de referência, podendo ser efetivamente empregado em laboratório para análises de rotina de acompanhamento de processo. Já no que diz respeito à determinação da ETQ, embora o desempenho tenha sido inferior ao esperado, as virtudes dos métodos voltamétricos aqui apresentadas devem ser levadas em consideração pelo analista em relação a métodos com equipamentos mais complexos e maiores tempos de análise. Além disso, a rapidez e facilidade de emprego do procedimento torna-o bastante adequado para rotinas de acompanhamento de processos industriais, onde a velocidade de resposta é vital para a tomada de ações corretivas, visando minimizar as perdas e antecipar situações críticas de qualidade e segurança das unidades.

Medidas para melhoria na precisão e exatidão – especialmente para a ETQ – e adequação aos preceitos da Química Verde podem ser implementadas futuramente, tais como a padronização na reprodutibilidade do polimento, controle de temperatura, ou a remoção da etapa de oxidação, sem acréscimo de tempo de procedimento ou custo significativos em relação ao método ora desenvolvido.

Quanto às perspectivas futuras, o trabalho mostrou a possibilidade de quantificação de produtos de degradação específicos, como a ETEQ e a EA, fazendo algumas alterações no método proposto. Além disso, novos materiais eletródicos podem ser testados, visando melhorar a reprodutibilidade do método. Finalmente, a possibilidade de miniaturização do arranjo analítico (célula e sensores) podem tornar o método ainda mais atrativo, reduzindo custos e os resíduos gerados.

## 6 REFERÊNCIAS

- [1] Jones, C.W.; Clark, J.H. Introduction to the preparation and properties of hydrogen peroxide. **Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives**, p. 1–34, 1999.
- [2] Samanta, C. Direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen: An overview of recent developments in the process. **Applied Catalysis A: General**, v. 350, n. 2, p. 133–149, 2008.
- [3] Campos-Martin, J.M.; Blanco-Brieva, G.; et al. Hydrogen peroxide synthesis: an outlook beyond the anthraquinone process. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, n. 42, p. 6962–6984, 2006.
- [4] Goor, G., Glenneberg, J., et al. Hydrogen peroxide. In: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. v.18.2007, p. 393–427.
- [5] Chen, Q. Development of an anthraquinone process for the production of hydrogen peroxide in a trickle bed reactor-From bench scale to industrial scale. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 47, n. 5, p. 787–792, 2008.
- [6] Goti, A.; Cardona, F. Hydrogen peroxide in green oxidation reactions: recent catalytic processes. **Green Chemical Reactions**, p. 191–212, 2008.
- [7] Mulvihill, M.J.; Beach, E.S.; et al. Green Chemistry and Green Engineering: a framework for sustainable technology development. **Annual Review of Environment and Resources**, v. 36, n. 1, p. 271–293, 2011.
- Bloomfield, S. & Dhaese, P.M. (2015). Plant for hydrogen peroxide production and process using it. 1–18.
- [9] Knarr, R.F.; Velasco, M.; et al. The electrochemical reduction of 2-Ethyl Anthraquinone. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 139, n. 4, p. 948–954, 1992.
- [10] Santacesaria, E.; Serio, M. Di; et al. Hydrogenation of the aromatic rings of 2-ethylanthraquinone on palladium catalyst. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 94, n. 1, p. 37–46, 1994.
- [11] Sandelin, F.; Oinas, P.; et al. Kinetics of the Recovery of Active Anthraquinones. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 3, p. 986–992, 2006.
- [12] Drelinkiewicz, A.; Laitinen, R.; et al. 2-Ethylanthraquinone hydrogenation on Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The effect of water and NaOH on the degradation process. **Applied Catalysis A: General**, v. 284, n. 1–2, p. 59–67, 2005.
- [13] Chen, Q. Formação e Regeneração de Produtos de Degradação na Produção de Peróxido de Hidrogênio pelo Processo de Antraquinona (trad.). **Inorganic Chemical Industry**, v. 34, n. 5, p. 15–18, 2002.
- [14] Drelinkiewicz, A.; Waksmundzka-Góra, A. Investigation of 2-ethylanthraquinone degradation on palladium catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 246, n. 1, p. 167–175, 2006.

- [15] Santacesaria, E.; Serio, M. Di; et al. Kinetic and catalytic aspects in the hydrogen peroxide production via anthraquinone. **Chemical Engineering Science**, v. 54, n. 13–14, p. 2799–2806, 1999.
- [16] Kosydar, R.; Drelinkiewicz, A.; et al. Degradation Reactions in Anthraquinone Process of Hydrogen Peroxide Synthesis. **Catalysis Letters**, v. 139, n. 3, p. 105–113, 2010.
- [17] Broadbent, A.D.; Sommermann, E.F. The reversible tautomerism of 9,10-anthraquinols. **Tetrahedron Letters**, v. 6, n. 30, p. 2649–2653, 1965.
- [18] Sandelin, F.; Oinas, P.; et al. Kinetics of the Catalyst Deactivation in the Recovery of Active Anthraquinones. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 88, n. C, p. 635–640, 1994.
- [19] Petr, J.; Kurc, L.; et al. Catalytic hydrogenation of 2-ethyl-9,10-anthrahydroquinone. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 43, n. 7, p. 887–894, 2004.
- [20] Thorburn Burns, D.; Harle, R.; et al. The chromatographic analysis of some anthraquinone derivatives. **Analytica Chimica Acta**, v. 100, p. 563–569, 1978.
- [21] Drelinkiewicz, A.; Waksmundzka-Góra, A. Hydrogenation of 2-ethyl-9,10-anthraquinone on Pd/SiO<sub>2</sub> catalysts. The role of humidity in the transformation of hydroquinone form. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 258, n. 1–2, p. 1–9, 2006.
- [22] Shang, H.; Zhou, H.; et al. Regeneration of working solution in the hydrogen peroxide production process. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 89, n. 5, p. 1296–1302, 2011.
- [23] Solvay **LA0-MA-0508 - Solução de Trabalho - Quinonas - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)**. 2013.
- [24] Quan, M.; Sanchez, D.; et al. Voltammetry of Quinones in Unbuffered Aqueous Solution: Reassessing the Roles of Proton Transfer and Hydrogen Bonding in the Aqueous Electrochemistry of Quinones. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 42, p. 12847–12856, 2007.
- [25] Guin, P.S.; Das, S.; et al. Electrochemical reduction of quinones in different media: a review. **International Journal of Electrochemistry**, v. 2011, p. 1–22, 2011.
- [26] Chambers, J.Q. Electrochemistry of quinones. In: S Patai (Ed.); **Patai's Chemistry of Functional Groups - Quinonoid Compounds: Volume 2 (1974)**. New York: Wiley, 2010, p. 737–791.
- [27] Kim, R.S.; Chung, T.D. The electrochemical reaction mechanism and applications of quinones. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 35, n. 11, p. 3143–3155, 2014.
- [28] Staley, P.A.; Newell, C.M.; et al. The Effect of Glassy Carbon Surface Oxides in Non-Aqueous Voltammetry: The Case of Quinones in Acetonitrile. **Analytical Chemistry**, v. 86, n. 21, p. 10917–10924, 2014.
- [29] Huissoud, A.; Tissot, P. Electrochemical reduction of 2-ethyl-9,10-anthraquinone



(EAQ) and mediated formation of hydrogen peroxide in a two-phase medium Part I: Electrochemical behaviour of EAQ on a vitreous carbon rotating disc electrode (RDE) in the two-phase medium. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 29, n. 1, p. 11–16, 1999.

[30] Huber, L. **A Practical Primer - Electrochemical Detection on High Performance Liquid Chromatography**. Hewlett-Packard, 1989.

[31] Brunmark, A., Cadenas, E. Oxidation of Quinones by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Formation of Epoxy- and Hydroxyquinone Adducts and Electronically Excited States. In: MG Simic, KA Taylor, et al. (Ed.); **Oxygen Radicals in Biology and Medicine**. Boston, MA: Springer US, 1988, p. 81–86.

[32] Brunmark, A.; Cadenas, E.; et al. DT-diaphorase-catalyzed two-electron reduction of various p-benzoquinone- and 1,4-naphthoquinone epoxides. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 5, n. 3, p. 133–143, 1988.

[33] Gill, R.; Stonehill, H.I. 340. A polarographic investigation of the redox behaviour of certain hydroxy- and sulphonic acid derivatives of anthraquinone. **Journal of Chemical Society**, n. 0, p. 1845–1857, 1952.

[34] Gill, R.; Stonehill, H.I. 341. A polarographic investigation of the tautomerism of 2-hydroxy- and 2 : 6-dihydroxy-anthraquinol. **Journal of Chemical Society**, n. 0, p. 1857–1863, 1952.

[35] Beck, F.; Heydecke, G. On the mechanism of the cathodic reduction of anthraquinone to anthrone. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, v. 91, n. 1, p. 37–43, 1987.

[36] Kramarczyk, H.B.K. Polarographie chinoider verbindungen. **Talanta**, v. 12, p. 1127–1148, 1965.

[37] Brønstad, J.O.; Schröder, K.H.; et al. Determinations of trace amounts of 9, 10-anthraquinone in aqueous systems by differential pulse polarography. **Analytica Chimica Acta**, v. 119, n. 2, p. 243–249, 1980.

[38] Wiles, L.A. 249. The polarographic reduction of hydroxy- and methoxyanthraquinones. **Journal of Chemical Society**, n. 0, p. 1358–1362, 1952.

[39] Jennings, V.J.; Williams, J.; et al. Investigation of the Polarographic Determination of 2-Ethylanthraquinone. **Analyst**, v. 95, p. 713–717, 1970.

[40] Bersier, P.M.; Bersier, J.; et al. Applied Polarography and Voltammetry of Organic Compounds in Practical Day-To-Day Analysis Part II. **C R C Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 16, n. 2, p. 81–128, 1985.

[41] Bersier, P.M.; Zuman, P. Applied Polarography and Voltammetry of Organic Compounds in Practical Day-to-Day Analysis. Part 1: Applied Polarographic and Voltammetric Techniques. **C R C Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 16, n. 1, p. 15–79, 1985.

[42] Sant., M.J. Van Gas Chromatography. In: FA Settle (Ed.); **Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry**. Upper Saddle River: Prentice Hall, 1997, p. 125–146.

[43] Brown, P., DeAntonis, K. HPLC. In: FA Settle (Ed.); **Handbook of Instrumental**

**Techniques for Analytical Chemistry.** Upper Saddle River: Prentice Hall, 1997, p. 147–164.

[44] Kounaves, S.P. Voltammetric Techniques. In: FA Settle (Ed.); **Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry.** Upper Saddle River: Prentice Hall, 1997, p. 709–725.

[45] Skoog, D.A., Holler, F.J., et al. An Introduction to Chromatographic Separations. In: DA Skoog, FJ Holler, et al. (Ed.); **Principles of Instrumental Analysis.** Boston: Thomson-Brooks/Cole, 2017, p. 696–719.

[46] Skoog, D.A., Holler, F.J., et al. An Introduction to Electroanalytical Chemistry. In: DA Skoog, FJ Holler, et al. (Ed.); **Principles of Instrumental Analysis.** Boston: Cengage Learning, 2017, p. 572–600.

[47] la Guardia, M. de, Garrigues, S. The Concept of Green Analytical Chemistry. In: M de la Guardia, S Garrigues (Ed.); **Handbook of Analytical Chemistry.** New York: Wiley, 2012, p. 546.

[48] Tobiszewski, M.; Mechlinska, A.; et al. Green analytical chemistry-theory and practice. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 8, p. 2869–2878, 2010.

[49] Paloma, Y., M., P.J., et al. Greening Electroanalytical Methods. In: **Handbook of Green Analytical Chemistry.** Wiley-Blackwell, 2012, p. 261–287.

[50] Gleicher, G.J. Theoretical and general aspects. In: S Patai (Ed.); **Patai's Chemistry of Functional Groups - Quinonoid Compounds: Volume 1 (1974).** New York: Wiley, 2010, p. 1–35.

[51] Amatore, C. Relationships Between Micro- and Macrophenomena. In: O Hammerich, H Lund (Ed.); **Organic Electrochemistry.** New York: Wiley, 2001, p. 183–205.

[52] Skoog, D.A., Holler, F.J., et al. Voltammetry. In: DA Skoog, FJ Holler, et al. (Ed.); **Principles of Instrumental Analysis.** Boston: Cengage Learning, 2017, p. 653–694.

[53] Nadjo, L.; Saveant, J.M. Dimerization, disproportionation and e.c.e. mechanisms in the reduction of aromatic carbonyl compounds in alkaline media. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 33, n. 2, p. 419–451, 1971.

[54] Lehmann, M.W.; Evans, D.H. Anomalous behavior in the two-step reduction of quinones in acetonitrile. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 500, n. 1–2, p. 12–20, 2001.

[55] Wang, J. Practical Considerations. In: **Analytical Electrochemistry.** John Wiley & Sons, Inc., 2006, p. 115–163.

[56] Berger, S., Rieker, A. Identification and determination of quinones. In: S Patai (Ed.); **Patai's Chemistry of Functional Groups - Quinonoid Compounds: Volume 1 (1974).** New York: Wiley, 2010, p. 163–229.

[57] Zuman, P. Effects of Substituents in Quinonoid Compounds. In: P Zuman (Ed.); **Substituent Effects in Organic Polarography.** Boston, MA: Springer US, 1995, p. 273–308.

James Speight, P.D. (2005). Physico-chemical relationships. *Lange's Handbook of Chemistry, Sixteenth Edition*, 9.2-9.8.

[59] Xu, J.; Chen, Q.; et al. Anthraquinonedisulfonate electrochemistry: a comparison of glassy carbon, hydrogenated glassy carbon, highly oriented pyrolytic graphite, and diamond electrodes. **Analytical chemistry**, v. 70, n. 15, p. 3146–3154, 1998.

[60] Shi, K.; Shiu, K.-K. Adsorption of some quinone derivatives at electrochemically activated glassy carbon electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 574, n. 1, p. 63–70, 2004.

[61] James Grimshaw Carbonyl Compounds. In: O Hammerich, H Lund (Ed.); **Organic Electrochemistry**. New York: Wiley, 2001, p. 1–94.

[62] Grimshaw, J. Reduction of Carbonyl Compounds, Carboxylic Acids and Their Derivatives. In: J Grimshaw (Ed.); **Electrochemical Reactions and Mechanisms in Organic Chemistry**. Amsterdam: Elsevier, 2000, p. 330–370.

[63] Little, R.D., Baizer, M.M. Enone electrochemistry. In: ZR Saul Patai (Ed.); **Patai's Chemistry of Functional Groups - Enones: Volume 2 (1989)**. New York: Wiley, 2010, p. 599–622.

[64] Kashimura, S., Ishifune, M. Reduction of Oxygen-containing Compounds. In: **Encyclopedia of Electrochemistry, Volume 8: Organic Electrochemistry**. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007, p. 199–215.

[65] Heinze, J. Cathodic Reactions of Hydrocarbons, Olefins, and Aromatic Compounds. In: HJ Schäfer, AJ Bard, et al. (Ed.); **Encyclopedia of Electrochemistry, Volume 8: Organic Electrochemistry**. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007, p. 93–124.

[66] Wagenknecht, J.H., Eberson, L., et al. Carboxylic Acids and Derivatives. In: O Hammerich, H Lund (Ed.); **Organic Electrochemistry**. New York: Wiley, 2001, p. 453–470.

[67] Swain, G.M. Solid Electrode Materials: Pretreatment and Activation. In: CG Zoski (Ed.); **Handbook of Electrochemistry**. Amsterdam: Elsevier, 2007, p. 111–153.

[68] Lund, H. Practical Problems in Electrolysis. In: O Hammerich, H Lund (Ed.); **Organic Electrochemistry**. New York: Wiley, 2001, p. 223–292.

[69] Kamau, G. Surface preparation of glassy carbon electrodes. **Analytica Chimica Acta**, v. 207, p. 1–16, 1988.

[70] McCreery, R.L. Advanced carbon electrode materials for molecular electrochemistry. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 7, p. 2646–2687, 2008.

[71] Pesin, L.A. Review: Structure and properties of glass-like carbon. **Journal of Materials Science**, v. 37, n. 1, p. 1–28, 2002.

[72] Linden, W.E. Van der; Dieker, J.W. Glassy carbon as electrode material in electro- analytical chemistry. **Analytica Chimica Acta**, v. 119, n. 1, p. 1–24, 1980.

[73] Bjelica, L.J.; Jovanović, L.S. Activation of glassy carbon electrode in aqueous

and non-aqueous media. **Electrochimica Acta**, v. 37, n. 2, p. 371–372, 1992.

[74] Wang, J.; Tuzhi, P. Enhanced Stability of Glassy Carbon Detectors following a Simple Electrochemical Pretreatment. **Analytical Chemistry**, v. 58, n. 8, p. 1787–1790, 1986.

[75] Strojek, J.W.; Granger, M.C.; et al. Enhanced Signal-to-Background Ratios in Voltammetric Measurements Made at Diamond Thin-Film Electrochemical Interfaces. **Analytical chemistry**, v. 68, n. 13, p. 2031–2037, 1996.

[76] Kiema, G.K.; Aktay, M.; et al. Preparation of reproducible glassy carbon electrodes by removal of polishing impurities. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 540, p. 7–15, 2003.

[77] Yi, Y.; Weinberg, G.; et al. Electrochemical corrosion of a glassy carbon electrode. **Catalysis Today**, v. 295, n. Supplement C, p. 32–40, 2017.

[78] Beilby, A.L.; Sasaki, T.A.; et al. Electrochemical Pretreatment of Carbon Electrodes as a Function of Potential, pH, and Time. **Analytical Chemistry**, v. 67, n. 5, p. 976–980, 1995.

[79] Smith, T.J.; Stevenson, K.J. Reference Electrodes. In: CG Zoski (Ed.); **Handbook of Electrochemistry**. Amsterdam: Elsevier, 2007, p. 73–110.

[80] Efsthathiou, C.E. Polarography - Organic Applications. In: P Worsfold, A Townshend, et al. (Ed.); **Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)**. Oxford: Elsevier, 2005, p. 206–214.

[81] Khalafi, L.; Rafiee, M. Cyclic Voltammetry. In: **Encyclopedia of Physical Organic Chemistry**. American Cancer Society, 2017, p. 1–42.

[82] Arning, M.D.; Minter, S.D. Electrode Potentials. In: CG Zoski (Ed.); **Handbook of Electrochemistry**. Amsterdam: Elsevier, 2007, p. 813–827.

[83] Kahlert, H. Reference Electrodes. In: F Scholz (Ed.); **Electroanalytical Methods**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2002, p. 261–278.

[84] Jennings, V.J.; Forster, T.E.; et al. Study of the voltammetric behaviour of 2-ethylanthraquinone by using a vitreous carbon electrode. **Analyst**, v. 95, n. 1133, p. 718–721, 1970.

[85] Solvay Interlox **Method WS-203/0-V - Hydrogen Peroxide - Working Solution (AQ) - Quinones by Polarography**. Brussels: 2000.

[86] Komorsky-Lovrić, Š. Working Electrodes. In: F Scholz (Ed.); **Electroanalytical Methods**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2002, p. 245–260.

[87] Chen, S. Practical Electrochemical Cells. In: CG Zoski (Ed.); **Handbook of Electrochemistry**. Amsterdam: Elsevier, 2007, p. 33–56.

[88] Inmetro **Vocabulário Internacional de Metrologia - Conceitos Fundamentais e Gerais e Termos Associados**. Duque de Caxias - RJ: 2012.

[89] Inmetro **DOQ-CGCRE-008 - Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos**. Duque de Caxias - RJ: 2016.

[90] Miller, J.N.; Miller, J.C. **Statistics and Chemometrics for Analytical**

**Chemistry**. Harlow, England: Pearson Education Limited, 2010.

[91] Elgrishi, N.; Rountree, K.J.; et al. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v. 95, n. 2, p. 197–206, 2018.

[92] Neto, B.B.; Scarminio, I.S.; et al. **Como Fazer Experimentos -Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. São Paulo-SP: Bookman, 2010.

[93] Jurado, J.M.; Alcázar, A.; et al. Some practical considerations for linearity assessment of calibration curves as function of concentration levels according to the fitness-for-purpose approach. **Talanta**, v. 172, n. May, p. 221–229, 2017.

[94] Meier, P.C., Zünd, R.E. Univariate Data. In: **Statistical Methods in Analytical Chemistry**. New York: John Wiley & Sons, Ltd, 2005, p. 13–90.

[95] Glaser, R.E. Bartlett's Test of Homogeneity of Variances. In: S Kotz, N Balakrishnan, et al. (Ed.); **Encyclopedia of Statistical Sciences**. John Wiley & Sons, Ltd, 2004, p. 3211–3213.

[96] Skoog, D.A.; West, D.M.; et al. **Fundamentos da Química Analítica**. São Paulo-SP: Thomson, 2006.

[97] Andrade, J.M.; Estévez-pérez, M.G.; et al. Statistical comparison of the slopes of two regression lines : A tutorial. **Analytica Chimica Acta**, v. 838, p. 1–12, 2014.

[98] Meier, P.C., Zünd, R.E. Bi- and Multivariate Data. In: **Statistical Methods in Analytical Chemistry**. New York: John Wiley & Sons, Ltd, 2005, p. 91–136.

[99] Meier, P.C., Zünd, R.E. Related Topics. In: **Statistical Methods in Analytical Chemistry**. New York: John Wiley & Sons, Ltd, 2005, p. 137–173.

[100] Gałuszka, A.; Konieczka, P.; et al. Analytical Eco-Scale for assessing the greenness of analytical procedures. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 37, p. 61–72, 2012.